

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Філіпс Тобенна Чімдіаді

УДК 66.091.2: 66.097

**ДИСЕРТАЦІЯ
ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ІЗОПРОПІЛОВОГО
СПИРТУ В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ**

спеціальність 05.17.04 –технологія продуктів органічного синтезу,
161 – хімічні технології та інженерія.

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Філіпс Т.Ч.

Науковий керівник: Кудрявцев Сергій Олександрович, кандидат технічних наук,
доцент.

Сєвєродонецьк – 2021

АНОТАЦІЯ

Філіпс Тобенна Чімдіаді. Перспективні технології переробки ізопропілового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Сєверодонецьк, 2021.

Пошук ефективних технологій переробки спиртів, в тому числі, й ізопропанолу, є постійним об'єктом наукових досліджень.

В дисертації розглядаються процеси міжмолекулярної дегідратації ізопропілового спирту (ІПС) та його глибокого окиснення із застосуванням технології аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі (AnCVB – aerosol nanocatalysis in the vibrating bed).

Процеси міжмолекулярної дегідратації застосовуються для виробництва простих етерів, які є високооктановими присадками до моторних палив. Процеси каталітичного окиснення із застосуванням спиртів в якості палива матимуть покращені екологічні характеристики. Такі каталітичні генератори тепла (КГТ) перспективні для вироблення теплової енергії в містах, де жорсткіші екологічні норми.

Базові положення даної технології – застосування каталізатора у вигляді аерозолю твердих частинок з початковим розміром до 200 мкм і робочим 8-100 нм та з концентрацією 0,1-10 г/м³ реактора, а також постійна механохімічна активація (МХА) *in situ* поверхні частинок каталізатора.

В роботі вивчено вплив аерозольного нанокаталізу на міжмолекулярну дегідратацію ІПС в ДПЕ та окиснення ІПС до СО₂. Також проаналізовано вплив кислотності цеоліту на селективність утворення ДПЕ і вплив МХА на швидкість та селективність реакцій окиснення ІПС. Отримані результати досліджень спрямовані на розширення наукових основ технології AnCVB і вивчення можливості її застосування для промислової переробки ІПС.

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, визначено мету й задачі дослідження, наведено інформацію про роботу, коротко викладено зміст дисертації, сформульовано наукову новизну і практичне значення роботи.

У першому розділі розглянуто сучасний стан процесів переробки спиртів. Основну увагу приділено міжмолекулярній дегідратації та глибокому каталітичному окисненню. Обґрунтовано перспективність використання саме ІПС як сировини для цих процесів. Наведено основні положення аерозольного нанокаталізу. Проаналізовано вузькі місця існуючих методів переробки спиртів і спрогнозовано очікувані результати при застосуванні технології AnCVB для реалізації технології міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ із стадією каталітичного окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення процесу переробки ІПС в висооктанові присадки до палив.

У другому розділі описано методики досліджень: підготовки каталітичної системи, проведення експерименту, аналітичного контролю продуктів реакцій. Склад газоподібних продуктів реакції визначали за допомогою газових хроматографів ЛХМ 8 і Цвет-500. Продукти, отримані в результаті екстрактивної дистиляції, аналізували за допомогою газового хроматографа Кристал-2000 з колонкою 2 м (id, 3 мм) з 8% карбовакс 1540 / хромосорба (W80-100 меш) і детектором полум'яної іонізації (FID) (Delsi ICG 121) MI).

Використання ізопропанолу як палива для реактора з віброзрідженим шаром планується для промислових установок аерозольного нанокаталізу, метою яких буде каталітичне генерування тепла.

Третій розділ присвячений розгляду процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ з використанням аерозольного нанокаталізу. При використанні в якості каталізатора цеоліту NaX в стандартній формі відбувалися лише реакції окиснення. Основний продукт – ДПЕ не утворювався в усьому досліджуваному інтервалі температур. Після обробки цеоліту нітратом амонію, сушки та прожарювання, що збільшило кислотність каталізатора, селективність процесу міжмолекулярної дегідратації зміщувалась у бік збільшення виходу ДПЕ. Мінімальна температура процесу склала 180°C, після якої селективність реакцій утворення ДПЕ зростає до

температури 220°C. Далі селективність знову падає. Скоріш за все, падіння селективності реакцій утворення ДПЕ з ростом температури пов'язано з прискоренням реакцій окиснення. Загальна швидкість реакцій перетворення ІПС зі збільшенням температури зростає. В розрахунку на масу каталізатора швидкість до 10^6 разів вища, ніж на традиційному гетерогенному каталізаторі. Аналогічні залежності повторюються і при дослідженні процесу міжмолекулярної дегідратації при частоті 2 Гц, але максимальне досягнуте значення селективності тут вище і становить 78,1%.

Для всіх досліджених частот коливань каталітичної системи і витрат сировини спостерігаються екстремальні залежності, тобто існує температура, за якої селективність утворення ДПЕ максимальна. Всі екстремуми селективності попадають в інтервал температур 190-200°C.

У четвертому розділі наведені результати дослідження процесу глибокого окиснення ізопропанолу в реакторі аерозольного нанокаталізу для створення каталітичного генератора тепла. ІПС може виступати як самостійне екологічно чисте паливо, так і в суміші з іншими спиртами, а також як пускове паливо при роботі каталітичних генераторів тепла на вуглеводнях. Також ІПС може бути пусковим паливом для розігріву реакторів аерозольного каталізу для інших процесів хімічної технології.

Глибоке окиснення ізопропілового спирту проводилось із застосуванням каталізатора оксиду заліза (III) з концентрацією 5 г/м³ реактора. При вивченні впливу температури на селективність глибокого окиснення виявлено, що після 400°C селективність починає знижуватися. Скоріше за все, це свідчить про менший внесок каталізу та про більший – термічних перетворень в сумарну швидкість реакції.

Окрема увага приділялась вивченню впливу частоти коливань каталітичної системи як специфічного керуючого параметра в аерозольному каталізі, на процес окиснення ІПС. Дослідження проводились при постійних температурі 440 С і концентрації каталізатора 5 г/м³. Вид залежності показує типовий характер впливу механічних коливань на будь-який процес. Був відмічений хвилеподібний характер

впливу. Було виявлено дві частоти коливань 3,5 і 5 Гц, які показали пікові значення ступеню перетворення спирту. Скоріше за все, це пов'язано з теорією коливань та механохімічної активації, зокрема, релаксацією полів напружень, та добре вкладається у відомі факти з перебігу інших хімічних процесів в аерозольному нанокаталізі у віброзрідженому шарі. Максимальний отриманий ступінь перетворення склав 55%.

Таким чином, глибоке каталітичне окиснення ІПС може відбуватися із 100%-ми ступенем перетворення і селективністю за CO_2 , і даний процес може бути використаний при розробці каталітичних генераторів тепла із покращеними техніко-економічними та екологічними показниками.

В п'ятому розділі розглянуто перспективи промислового впровадження процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ та глибокого каталітичного окиснення ІПС аерозольним нанокаталізом у віброзрідженому шарі. Аерозольний каталіз використовує найбільш дешевий та доступний каталізатор – оксид заліза (III). При цьому концентрація каталізатора до 10^6 разів менша. Хоча температура проведення процесу в кварцовому реакторі зі стаціонарним шаром залізо-нікелевого каталізатора менша (250°C), однак каталізатор чутливий до каталітичних отрут та механічних домішок. Тоді як безперервна механохімічна активація забезпечує стабільну активність каталізатора заданий період часу. Робоча температура в аерозольному каталізі становить 440°C , що не потребує застосування спеціальних жаростійких сталей, як у випадку з реактором зі стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням з робочою температурою $800\text{-}900^\circ\text{C}$.

Запропоновано контактний апарат, виконаний у вигляді вертикального циліндра із співвідношенням висоти до діаметру 3:1. Для зменшення поздовжнього перемішування й інтенсифікації процесу реактор розділений на три секції розподільно-опорними решітками. Решітки жорстко прикріплені до стінок реактора. В ролі вібропристрою виступає електромагніт. Осердя, що приводить каталітичну систему в рух, знаходиться в середині реактора. У кожній секції є люки

для завантаження і вивантаження диспергуючого матеріалу, штуцера подачі каталізатора. У центральній частині апарату є кишень для термопари.

Таким чином, в дисертаційній роботі розроблені основи технологій аерозольного нанокаталізу, які можна застосувати для переробки ізопропанолу: міжмолекулярна дегідратація ІПС в ДІПЕ та каталітичний генератор тепла. Одержані експериментальні та теоретичні результати дозволяють спрогнозувати покращення ряду технічних показників при подальшій реалізації даних технологій в промисловості. Використання аерозольного нанокаталізу для переробки ізопропанолу може стати альтернативою сучасним технологіям гетерогенного каталізу. Залучення ізопропілового спирту в якості сировини в процес міжмолекулярної дегідратації і в технологію каталітичного генератора тепла з використанням аерозольного нанокаталізу є перспективним напрямком розвитку хімічної промисловості.

Ключові слова: аерозольний нанокаталіз, віброзріджений шар, механохімактивація, ізопропанол, діізопропіловий етер, міжмолекулярна дегідратація, окиснення.

ANNOTATION

Philips Tobenna Chimdiadi. Innovative technology for the processing of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis. - The manuscript.

The dissertation for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.04 - technology of organic synthesis products. - Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, 2021.

The dissertation considers the processes of intermolecular dehydration of isopropyl alcohol (IPA) and its deep oxidation using the technology of aerosol nanocatalysis in the vibrating fluidized bed (AnCVB - aerosol nanocatalysis in the vibrating bed).

Intermolecular dehydration processes are used to produce ethers, which are high-octane additives to motor fuels. Catalytic oxidation processes using alcohols as fuel will have improved environmental performance. Such catalytic heat generators (CHG) are promising for heat generation in cities with stricter environmental standards.

The basic provisions of this technology are the use of a catalyst in the form of an aerosol of solid particles with an initial size of up to 200 μm and a working 8-100 nm and a concentration of 0.1-10 g / m^3 reactor, as well as constant mechanochemical activation (MCA) in situ of the catalyst particles .

The influence of aerosol nanocatalysis on intermolecular dehydration of IPA in DIPE and oxidation of IPA to CO_2 is studied. The influence of zeolite acidity on the selectivity of DIPE formation and the influence of MCA on the rate and selectivity of IPA oxidation reactions were also analyzed. The obtained research results are aimed at expanding the scientific basis of AnCVB technology and studying the possibility of its application for industrial processing of IPA.

The introduction substantiates the urgency of the problem, defines the purpose and objectives of the study, provides information about the work, summarizes the content of the dissertation, formulates the scientific novelty and practical significance of the work.

The first section considers the current state of alcohol processing. The main attention is paid to intermolecular dehydration and deep catalytic oxidation. The prospects of using isopropanol as a raw material for these processes are substantiated. The main provisions of aerosol nanocatalysis are given. The bottlenecks of the existing methods of alcohol processing are analyzed and the expected results when using AnCVB technology are predicted.

The second section describes research methods: preparation of the catalytic system, experiment, analytical control of reaction products. The composition of the gaseous reaction products was determined using gas chromatographs LHM 8 and Color-500. The products obtained by extractive distillation were analyzed using a Crystal-2000 gas chromatograph with a 2 g column (id, 3 mm) with 8% carbovac 1540 / chromosorb (W80-100 mesh) and a flame ionization detector (FID) ICG 121) MI).

The use of isopropanol as fuel for a vibro-liquid reactor is planned for industrial aerosol nanocatalysis plants, the purpose of which will be catalytic heat generation.

The third section is devoted to the process of intermolecular dehydration of IRS in DIPE using aerosol nanocatalysis. When NaX was used as a catalyst in zeolite in standard form, only oxidation reactions took place. The main product - DIPE was not formed in

the entire studied temperature range. After treatment of the zeolite with ammonium nitrate, drying and calcination, which increased the acidity of the catalyst, the selectivity of the intermolecular dehydration process was shifted towards increasing the yield of DIPE. The minimum process temperature was 180°C, after which the selectivity of the reactions for the formation of DIPE increases to a temperature of 220°C. Then the selectivity drops again. Most likely, the decrease in the selectivity of DIPE formation reactions with increasing temperature is associated with the acceleration of oxidation reactions. The overall rate of IPA conversion reactions increases with increasing temperature. Based on the weight of the catalyst, the speed is up to 10^6 times higher than on a traditional heterogeneous catalyst. Similar dependences are repeated in the study of the process of intermolecular dehydration at a frequency of 2 Hz, but the maximum achieved value of selectivity is higher and is 78.1%.

Extreme dependences are observed for all investigated frequencies of oscillations of the catalytic system and raw material consumption, ie there is a temperature at which the selectivity of DIPE formation is maximum. All extremes of selectivity fall in the temperature range 190-200°C.

The fourth section presents the results of a study of the process of deep oxidation of isopropanol in an aerosol nanocatalysis reactor to create a catalytic heat generator. IPA can act as an independent environmentally friendly fuel, and in a mixture with other alcohols, as well as a starting fuel in the operation of catalytic heat generators on hydrocarbons. IPA can also be a starting fuel for heating aerosol catalysis reactors for other chemical technology processes.

Deep oxidation of isopropyl alcohol was performed using iron (III) oxide with a concentration of 5 g/m³ as a catalyst. When studying the effect of temperature on the selectivity of deep oxidation, it was found that after 400°C the selectivity begins to decrease. Most likely, this indicates a smaller contribution of catalysis and a larger - thermal transformations in the total reaction rate.

Particular attention was paid to the study of the influence of the oscillation frequency of the catalytic system as a specific control parameter in aerosol catalysis on the oxidation process of IPA. The studies were performed at a constant temperature of

440°C and a catalyst concentration of 5 g/m³. The type of dependence shows the typical nature of the influence of mechanical vibrations on any process. The wavy nature of the impact was noted. Two oscillation frequencies of 3.5 and 5 Hz were detected, which showed peak values of the degree of conversion of alcohol. Most likely, this is due to the theory of oscillations and mechanochemical activation, in particular, the relaxation of stress fields, and fits well into the known facts about the course of chemical processes in aerosol nanocatalysis in the vibrating fluidized bed. The maximum degree of conversion obtained was 0.55.

Thus, deep catalytic oxidation of IPA can occur with 100% degree of conversion and selectivity for CO₂, and this process can be used in the development of catalytic heat generators with improved technical, economic and environmental performance.

In the fifth section the prospects of industrial introduction of processes of intermolecular dehydration of IPA in DIPE and deep catalytic oxidation of IPA by aerosol nanocatalysis in a vibrofluid layer are considered. Aerosol catalysis uses the cheapest and most available catalyst - iron oxide (III). The concentration of the catalyst is up to 106 times lower. Although the process temperature in a quartz reactor with a stationary layer of iron-nickel catalyst is lower (250°C), but the catalyst is sensitive to catalytic poisons and mechanical impurities. Whereas continuous mechanochemical activation provides stable catalyst activity for a given period of time. The operating temperature in aerosol catalysis is 440°C, which does not require the use of special heat-resistant steels, as in the case of a reactor with a stationary catalyst bed under microwave radiation with an operating temperature of 800-900°C.

The contact device is made in the form of a vertical cylinder with a height to diameter ratio of 3: 1. To reduce the longitudinal mixing and intensify the process, the reactor is divided into three sections by distribution and support gratings. The gratings are rigidly attached to the reactor walls. The electromagnet acts as a vibrating device. The core that drives the catalytic system is located in the middle of the reactor. In each section there are hatches for loading and unloading of dispersing material, the union of giving of the catalyst. In the central part of the device there is a pocket for a thermocouple.

Thus, in the dissertation work the bases of aerosol nanocatalysis technologies which can be applied for isopropanol processing are developed: intermolecular dehydration of IPA in DIPE and the catalytic heat generator. The obtained experimental and theoretical results allow us to predict the improvement of a number of technical indicators in the further implementation of these technologies in industry. The use of aerosol nanocatalysis for the processing of isopropanol can be an alternative to modern technologies of heterogeneous catalysis. Involvement of isopropyl alcohol as a raw material in the process of intermolecular dehydration and in the technology of catalytic heat generator using aerosol nanocatalysis is a promising area of development of the chemical industry.

Key words: aerosol nanocatalysis, vibro-fluidized bed, mechanochemical activation, isopropanol, diisopropyl ether, etherification, oxidation.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Production of olefins via oxidative de-hydrogenation of C_3 – C_4 fraction by CO_2 over Cr–Mo/MCM–41 [Електронний ресурс] / [А. А. Ijagbuji, V. V. Schwarzkopf, I. I. Zakharov та ін.] // Grin Verlag GmbH. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.grin.com/document/294184>.

Дисертантом виконано огляд літератури з проблематики досліджень.

2. Production of olefins via oxidative de-hydrogenation of C_3 – C_4 fraction by O_2 over Cr–Mo/ SiO_2 [Електронний ресурс] / [А. А. Ijagbuji, I. I. Zakharov, T. C. Philips та ін.] // Grin Verlag GmbH. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.grin.com/document/292808>.

Автором виконано цикл підготовчих робіт до експерименту, зокрема ним здійснена підготовка каталітичної системи за оригінальною методикою.

3. Philips T. C. Development of new technology for obtaining diisopropyl ether from isopropyl alcohol using technology of aerosol nanocatalysis / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2016. – №4. – С. 34–37.

Дисертантом проведені експериментальні дослідження із впливу температури та частоти коливань каталітичної системи на склад продуктів у процесі глибокого окиснення ізопропілового спирту.

4. Philips T. C. Synthesis of diisopropyl ether via catalytic dehydration of isopropanol using the technology of aerosol nanocatalysis / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina., Д.Р. Король. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №3. – С. 113-119.

Особиста участь здобувача в роботі полягає у встановленні впливу типу каталізатора, частоти коливань каталітичної системи та об'ємної витрати сировини на ступінь конверсії ізопропанолу та селективність реакції утворення ДІПЕ.

5. Philips T. C. The influence of flow rate in the etherification of diisopropyl ether via technology of aerosol nanocatalysis [Електронний ресурс] / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina // Наукові вісті Дніпровського університету. – 2018. – Режим доступу до ресурсу:

http://library.snu.edu.ua/index/naukovi_visti_dalivskogo_universitetu_14_2018_rik/0-391.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження та розраховано селективність процесу.

6. Influence of catalytic mass content in catalytic combustion of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis technology / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina, D. Korol. // Econtechmod. An international quarterly journal. – 2019. – №8(3). – С. 3–9.

Дисертантом виконано експериментальні дослідження впливу концентрації каталізатору на процес окиснення ІПС.

7. T. Philips. Principles of the progress of reactions involving deep oxidation of isopropyl alcohol under conditions of aerosol nanocatalysis technology / T. Philips, S. Kudryavtsev, I. Glikina, D. Korol. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 3, №6. – С. 37–43. <https://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2019.170488>

Участь здобувача полягає у виявленні впливу технологічних параметрів на ступінь конверсії сировини та селективність процесу.

8. Король Д.Р. Вивчення процесу глибокого окислення ізопропілового спирту в умовах технології аерозольного нанокаталізу / Король Д.Р., Філіпс Т.Ч., Кудрявцев С.О. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2019. – №7. – С. 35-38.

Участь автора полягає у виявленні режиму, при якому відбувається 100%-ве окиснення ізопропілового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу.

9. Король Д.Р., Філіпс Т.С. Синтез ізопропілового ефіру в умовах аерозольного нанокаталізу // В зб. (част. 1) тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції [«Майбутній науковець-2017»], (Сєверодонецьк, 1 грудня 2017 р.) – Сєверодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2017. – С. 377-380.

Внесок здобувача полягає у вивченні кінетичних закономірностей перебігу процесу синтезу діізопропілового етеру.

10. Король Д.Р., Филипп Т.С. Окисление кислородсодержащих соединений в условиях аэрозольного нанокатализа. // В зб. (част. 1) тез доповідей XXI Міжнародної науково-технічної конференції [«Технологія-2018»], (Сєверодонецьк, 20-21 квітня 2018 р.) – Сєверодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2018. – С. 47-48.

Здобувачем підготовлено лабораторну установку та проведено експериментальні дослідження.

11. Філіпс Тобенна, Король Д., Глішич Д. Розробка пускової установки каталітичного генератора тепла з використанням технології аерозольного нанокаталізу. // В зб. (част. 1) тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю [«Майбутній науковець-2018»], (Сєверодонецьк, 14 грудня 2018 р.) – Сєверодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2018. – С. 142-144.

Внесок автора полягає у вивченні кінетичних закономірностей перебігу процесу окиснення ізопропанолу при зміні частоти коливань віброреактору.

12. Philips T.C, Glikin M., Kudryavtsev S., Glikina I. Understanding the impact of catalytic mass content (Fe_2O_3) in the catalytic combustion of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis technology // В зб. (част. 1) тез доповідей XXII Міжнародної науково-технічної конференції [«Технологія-2019»], (Сєверодонецьк, 26-27 квітня 2019 р.) – Сєверодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2019. – С. 24-25.

Автором підготовлено лабораторну установку та проведено експериментальні дослідження.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	15
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. Аналітичний огляд перспективних технологій для переробки кисневмісних сполук	21
1.1 Технології переробки спиртів в етери	23
1.1.1 Унікальність оксигенатів	25
1.1.2 Вимоги до переформульованого бензину	26
1.1.3 Типи оксигенатів	26
1.2 Каталітичне спалювання спирту в каталітичному генераторі тепла для виробництва тепла	32
1.2.1 Різні каталітичні камери згоряння, що застосовуються в промисловості	35
1.2.2 Викиди від каталітичного спалювання	43
1.2.3 Каталізатор, який використовується в реакції горіння	45
1.2.4 Роль палива в каталітичному згорянні	49
1.3 Науково-технічні основи аерозольного нанокаталізу	51
1.3.1 Основні принципи аерозольного нанокаталізу	51
1.3.2 Обґрунтування дослідження і очікувані переваги технології аерозольного каталізу при спалюванні ізопропілового спирту	54
1.4 Висновки до розділу та постановка цілей	56
РОЗДІЛ 2. Методологія досліджень	58
2.1 Особливості дослідження хімічних процесів в умовах технології аерозольного нанокаталізу	58
2.1.1 Лабораторна установка для отримання діізопропілового ефіру	59
2.1.2 Лабораторна установка для каталітичного спалювання ізопропанолу	61
2.2 Попередня підготовка каталітичної системи	63

2.2.1 Підготовка каталітичної системи для процесу етерифікації в умовах аерозольного нанокаталізу	63
2.2.2 Приготування каталітичної системи для глибокого окислення ІПС	64
2.3 Методологія ідентифікації та вимірювання продуктів реакції	66
2.3.1 Визначення продуктів реакцій окиснення	66
2.3.2 Визначення продуктів реакцій етерифікації	69
2.4 Методика розрахунку ступеня конверсії, виходу і селективності	70
РОЗДІЛ 3. Дослідження процесу отримання діізопропилового етеру з ізопропилового спирту в умовах технології аерозольного нанокаталізу	74
3.1 Обґрунтування процесу етерифікації	74
3.2 Визначення параметрів процесу	76
3.3 Термодинамічне обґрунтування параметрів досліджень	77
3.4 Результати дослідження процесу етерифікації в умовах аерозольного нанокаталізу	88
3.5. Висновки до розділу 3	94
РОЗДІЛ 4. Дослідження реакцій каталітичного окиснення ІПС в умовах аерозольного нанокаталізу	96
4.1. Вплив частоти МХА на склад продуктів окиснення ІПС	98
4.2. Вплив температури на склад продуктів окиснення ІПС	100
4.3. Зміна ступеню перетворення ІПС в умовах AnC	107
4.4. Висновки до розділу 4	113
РОЗДІЛ 5. Технологічне обґрунтування промислового впровадження аерозольного нанокаталізу в процеси переробки ізопропанолу	115
5.1. Порівняльний аналіз технологій гетерогенного та аерозольного каталізу щодо процесів переробки спиртів	115
5.2. Принципові технологічна схема та конструкція реакційного апарату аерозольного нанокаталізу для переробки ІПС за різними варіантами	117
5.3. Принципи складання матеріального та теплового балансів для розробки технологій аерозольного нанокаталізу із ІПС в якості сировини	119

5.4. Орієнтовний техніко-економічний розрахунок можливості реалізації каталітичного генератору тепла через технологію AnC з використанням ІПС як палива	127
5.5. Висновки до розділу 5	129
ВИСНОВКИ	130
Список використаної літератури	132
Додатки	148
Додаток А	149
Додаток Б	152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

AnC	аерозольний нанокаталіз; aerosol nanoatalysis
AnCFB	аерозольний нанокаталіз у псевдозрідженому шарі; aerosol nanoatalysis with fluidized bed
AnCVB	аерозольний нанокаталіз у віброзрідженому шарі; aerosol nanocatalysis with vibrating bed
AnCRR	аерозольний нанокаталіз у реакторі обертового типу; aerosol nanocatalysis in a rotary type reactor;
ІПС	ізопропанол (ізопропиловий спирт);
ДІПЕ	діізопропіловий етер
КГТ	каталітичний генератор тепла
МХА	механохімактивація (механохімічна активація);
ДМ	диспергуючий матеріал;
Ар	амплітуда коливань реактора, мм (м);
С	концентрація компонента в реакційному об'ємі, г/м ³ _{р.о.} ;
d	діаметр, мм (м);
E _A	енергія активації, кДж/моль;
F	частота механохімактивації, Гц;
k	константа швидкості реакції, с ⁻¹ ;
k ₀	передекспоненційний множник;
m _{кат}	маса каталізатора в реакторі, г;
T	температура, К;
V _р	об'єм реактора, м ³ ;
V _{ПГС}	об'єм парогазової суміші, м ³ ;
r	швидкість реакції, г/(м ³ _{р.о.} ·с), Г/(Г _{кат} ·год);
Х _а	ступінь перетворення;
α	коефіцієнт надлишку повітря;
τ	час контакту; с;

ВСТУП

Актуальність теми. Розробка технологій виробництва ефективних та екологічних присадок до палив на основі кисневмісних сполук є актуальним завданням для науки і промисловості в контексті постійного підвищення вимог до якості бензинів. Процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів служать для виробництва етерів - високооктанових присадок до моторних палив і є перспективними для розроблення та промислового впровадження.

В світовій промисловості найбільш ефективно налагоджене виробництво метанолу, етанолу та ізопропанолу, і саме ці спирти є доступними в якості сировини для багатотоннажних процесів хімічної технології. Метанол і етанол уже застосовуються у багатьох популярних і комерційно привабливих виробництвах, і їх залучення до нових процесів вимагатиме додаткових логістичних зусиль. Натомість ізопропіловий спирт (ІПС) найближчими роками кількісно зростатиме на ринку й буде доступний як сировина, оскільки він в основному виробляється з пропілену, а використання пропілену на виробництво іншого популярного продукту – поліпропілену – скорочуватиметься через світову тенденцію до зменшення споживання пластиків.

У дисертації розглядаються процеси міжмолекулярної дегідратації ІПС та його глибокого окиснення в каталітичному генераторі тепла (КГТ) для енергозабезпечення роботи всієї технологічної схеми методом, відомим як «аерозольний нанокаталіз» (AnC), автором якого є д.т.н., проф., Заслужений діяч науки і техніки України Глікін М.А. Базові положення AnC – застосування каталізатора у вигляді аерозолу твердих частинок з початковим розміром до 200 мкм і робочим розміром 8-100 нм та з концентрацією від 0,1 до 10 г/м³ реактора, а також – постійна механохімічна активація (МХА) *in situ* поверхні частинок каталізатора. Реалізація на основі методу AnC технологічної схеми, що використовує МХА каталізатора в віброзрідженому шарі каталітичної системи (AnCVB – aerosol nanocatalysis in the vibrating bed), в перспективі дозволить зменшити витрати на каталізатор, підвищити його активність та питому

продуктивність. Активований каталізатор здатен до високої активності за менших на 100-200K температур, тому реалізація процесів переробки ІПС за технологією AnCVB дозволить зменшити енерговитрати при промисловому виробництві ДПЕ.

Отримані результати розширюють можливості застосування методу AnC на процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів, а застосування технології AnCVB до процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ та каталітичного окиснення ІПС в КГТ дозволяє передбачити створення ефективної промислової технології переробки ІПС на високооктанові присадки до палив.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є одним з наукових напрямків кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля «Розробка каталітичних систем, енерго- та ресурсозберігаючих технологій органічного синтезу, нафтопереробки та спалювання паливних газів» (№ держ. реєстрації 0117U000563).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – розробка раціональної технологічної схеми переробки ІПС в ДПЕ через процес міжмолекулярної дегідратації зі стадією окиснення ІПС в каталітичному генераторі тепла методом аерозольного нанокаталізу.

Завдання дослідження:

- модернізація лабораторної установки аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі для процесів міжмолекулярної дегідратації спиртів та їх глибокого окиснення;
- термодинамічний аналіз процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ;
- вивчення впливу кислотності цеоліту NaX на його каталітичні властивості для процесу міжмолекулярної дегідратації в умовах безперервної МХА;
- вивчення впливу частоти коливань каталітичної системи на швидкість та селективність процесу міжмолекулярної дегідратації ізопропілового спирту в діізопропіловий етер;

- дослідження впливу температури та інтенсивності механохімічної активації на швидкість та селективність глибокого каталітичного окиснення ізопропілового спирту;
- розробка принципової технологічної схеми процесу переробки ІПС в ДПЕ зі стадією глибокого окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення всього виробництва за технологією AnCVB.

Об'єкт дослідження – метод та технологія аерозольного нанокаталізу у вібророзділеному шарі каталітичної системи.

Предмет дослідження – процеси міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ і глибокого каталітичного окиснення ІПС в КГТ.

Методи дослідження: експериментальні дослідження на оригінальній лабораторній установці аерозольного нанокаталізу; хімічні (визначення ефірного числа, титрування), фізико-хімічні (розгонка, ваговий аналіз) та хроматографічні методи аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота розширює можливості ефективного застосування методу AnC на процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів та дозволяє створити раціональну хімічну технологію переробки ІПС в ДПЕ зі стадією енергозабезпечення процесу через глибоке каталітичне окиснення ІПС в КГТ, реалізовану методом AnCVB, для виробництва високооктанових присадок до палив.

Вперше встановлено, що:

- підкислення цеоліту NaX нітратом амонію приводить до пришвидшення реакцій перетворення ІПС в ДПЕ в інтервалі температур 180-240°C за досліджених інтенсивностей МХА 1,4 і 2,0 Гц і концентрації каталізатора 2,5 г/м³ реактора, що відбувається через збільшення активних центрів каталізу внаслідок механічної та хімічної активації поверхні з оптимальною інтенсивністю;
- для процесу міжмолекулярної дегідратації аерозольним нанокаталізом існує оптимальний температурний діапазон (180-220°C), в якому спостерігається максимальна селективність перетворення ІПС в ДПЕ в умовах технології

AnCVB, що пов'язано з високою керованістю активованої поверхні каталізатору через вплив фізико-хімічних чинників в порівнянні з традиційним гетерогенним каталізом;

- вивчення процесу глибокого каталітичного окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення технології виробництва ДПЕ з ІПС показало, що зростання температури окиснення від 400 до 550°C приводить до зменшення селективності реакцій утворення CO₂ від 100% до 87% при інтенсивності МХА 3,0 Гц, концентрації каталізатора Fe₂O₃ 5 г/м³ реактора, що пов'язано з високою каталітичною активністю в умовах оптимальної МХА, що приводить до зменшення температури, необхідної для ефективного перебігу хімічних перетворень;
- математична залежність ефективної швидкості реакцій міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ та глибокого окиснення ІПС від інтенсивності МХА має хвилеподібний характер із тенденцією до повторювання максимумів та мінімумів через певні інтервали, що пов'язано зі створенням оптимальної концентрації активованих частинок аерозолі каталізатору за раціонального поєднання таких параметрів, як температура процесу, частота МХА, концентрація та фізико-хімічні властивості каталізатору, і це дає додаткову можливість керування процесом через зміну інтенсивності МХА.

Практичне значення одержаних результатів.

- Показана можливість створення ефективної технології переробки ІПС в ДПЕ з енергозабезпеченням процесу через стадію глибокого каталітичного окиснення ІПС в КГТ методом аерозольного нанокаталізу із застосуванням МХА каталітичної системи у віброреакторі;
- оптимальною температурою процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ в умовах аерозольного нанокаталізу при частоті коливань 1,4 Гц є 220°C, коли досягається селективність 78,1%, що в 1,17 разів вище, ніж в технології з використанням гетерогенного каталізу;
- рекомендовано підвищення кислотності цеоліту NaX шляхом підкислення його нітратом амонію, що приводить до прискорення реакцій

міжмолекулярної дегідратації на даному каталізаторі в умовах механохімічної активації;

- висока селективність каталізатора міжмолекулярної дегідратації підтримується на постійному рівні безперервною механохімічною активацією, що підтверджено 60 годинами роботи лабораторної установки;
- оптимальними умовами каталітичного окиснення є температура 400°C, частота коливань 3,0 Гц і концентрація каталізатора Fe_2O_3 5 г/м³ реактора, коли досягається 100% селективність перетворення ІПС в CO_2 ;
- запропоновано технологічну схему, що використовує принципи аерозольного нанокаталізу, для міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДІПЕ та конструкцію каталітичного генератора тепла із застосуванням принципів керованої МХА.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідались на міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія» (м. Сєверодонецьк, 2018-2019 рр.) та на Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець» (м. Сєверодонецьк, 2017-2018 рр.)

Публікації. Результати досліджень опубліковано в 8 статтях у фахових виданнях, у тому числі, 1 стаття в журналі, що входить до бібліографічної та реферативної бази даних Scopus, і тезах доповідей на 4 конференціях (у т.ч. на 2 міжнародних).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, основної частини (5 розділів), висновків, списку використаних літературних джерел (159 найменувань), містить 27 рисунків й 42 таблиці. Загальний об'єм дисертації 152 сторінки; об'єм ілюстрацій, таблиць, списку використаних літературних джерел, додатків – 25 сторінок.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ПЕРСПЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ КИСНЕВМІСНИХ СПОЛУК

В ХХ ст. зріс попит на альтернативні джерела енергії. У минулому основними були ядерна енергія та природний газ. Нині це спалювання рідкого палива – вуглеводнів або спиртів. Це призвело до розширення створення технологій каталітичного спалювання, які є дружніми до екології через зменшення кількості шкідливих викидів в атмосферу. Види палива, які використовуються в каталітичному згорянні, грають важливу роль в подоланні вузьких місць, що виникають в процесі згоряння. Більшість каталітичних нагрівачів мають тенденцію адаптувати використання вуглеводнів як палива в генераторах згоряння. Використання вуглеводнів зазвичай вимагає попереднього нагрівання каталізатора перед початком будь-якого процесу, натомість, спирти, як відомо, здатні до самозаймання. До того ж, вони зазвичай горять без утворення диму, сажі і запахів. Ці відмінності роблять спирти більш ефективними, економічними і технологічно більш безпечними. Факти свідчать про те, що застосування палива в формі вуглеводнів у поєднанні з повітрям після випаровування неефективне, якщо паливо вступає в контакт зі звичайним каталізатором, без попереднього нагріву. [1]

Спирти, які використовувалися при каталітичному спалюванні, це метанол, етанол та ізопропанол.

Метанол в якості палива в каталітичних нагрівачах дозволяє запускати або зупиняти операції горіння при дуже низьких температурах. CH_3OH є найпростішим спиртом і може бути легко отриманий з багатьох джерел, наприклад, з біомаси і навіть з відходів. Використання метанолу в каталітичних нагрівачах збільшує викиди CO_2 і H_2O , в той же час зменшуючи генерацію CO , який є проміжною сполукою для горіння. Однак згоряння метанолу на будь-якому каталізаторі залежить від природи і типу каталізатора, оскільки згоряння зазвичай є реакцією, чутливою до структури каталізатора. Метанол також має більш низьку ентальпію, ніж більшість вуглеводнів.

Крім того, для більшості реакцій згоряння метанолу потрібні каталізатори з благородних металів у формі платини або паладію, які повинні бути нанесені на підкладки у вигляді магnezії, діоксиду кремнію і алюмінію [2]. Це одна з труднощів, що виникають при максимізації згоряння метанолу.

З іншого боку, етанол, який також може бути використаний в якості палива в реакторах згоряння, в основному виробляється з біомаси, як правило, в процесі ферментації, в якому використовується цукор (цукровий очерет, патока і цукрові буряки); крохмаль, який отримують з кукурудзи, зерна пшениці або целюлози (сировина, що одержується з лісових продуктів, більшість з цих джерел є поновлюваними), в той час як синтетичний етанол також може бути отриманий з вугілля і газу. Отримання етанолу можливе каталітичною гідратацією етилену з використанням H_2SO_4 в якості каталізатора. Однак процеси спалювання з використанням етанолу мають тенденцію виробляти альдегіди. Чим вищий вміст альдегідів, тим більше небезпека для здоров'я людини. Ще одна значна проблема виробництва етанолу - це вплив, який він може надати в майбутньому на джерела їжі, оскільки може виникнути їх виснаження через необхідність виробництва етанолу з харчових культур.

Основним недоліком використання етанолу в якості палива в каталітичних теплогенераторах, особливо в Україні, є високе акцизне мито, яке стягується з виробництва та використання етанолу. Як зауважив і процитував заступник міністра України, алкогольна промисловість стикається з такими серйозними проблемами, як скорочення його попиту на внутрішньому ринку і неадекватний експорт через акцизи і відсутність внутрішнього ринку біоетанолу. Державні заводи з виробництва етилового спирту через строгі правила, накладені на них, не можуть конкурувати з аналогічними європейськими заводами. [3]

Ізопропіловий спирт (ІПС), який також можна використовувати в процесах згоряння, нещодавно отримав належну увагу дослідників. ІПС отримують, комбінуючи пропен з водою через процес гідратації або через дегідрування ацетону. Існує два способи перебігу процесу гідратації, і обидва ці процеси

включають процес перегонки для відділення отриманого ізопропілового спирту від води.

Актуальність питання про використання ІПС пов'язана зі збільшенням виробництва пропілену з установок каталітичного крекінг-флюїду FCC. Було досліджено, що вихід пропілену збільшиться з 5% до 20% за масою протягом наступних десяти років. Попит на пропілен з боку нафтопереробних заводів становить близько 30%, в той час як 13% припадає на цільову пропозицію.

Дослідження також показали, що бутілен з більш низькою цінністю може реагувати з етиленом з утворенням пропілену [4]. Таким чином, використання переваг виробництва пропілену стало основною метою багатьох нафтопереробних заводів через високий попит на пропілен і через доступність процесів FCC, а також високі акцизи, які характерні для виробництва та імпорту етилового спирту. Ізопропанол має великі перспективи для нарощування об'ємів, оскільки кількість пропілену, який є побічним продуктом процесів каталітичного крекінга, у світових масштабах велика і безперервно зростає через будівництво нових установок.

Спирти також є цінною хімічною сировиною та можуть використовуватись для виробництва етерів, що є високооктановими добавками до палив, а також мають ще декілька напрямів використання як сировини.

1.1. Технології переробки спиртів в етери

Етери є оксигенатами. Основними функціями оксигенатів є підвищення ефективності згоряння палива, що незмінно позитивно впливає на навколишнє середовище за рахунок зменшення забруднення.

До кінця 1950 р. нафтопереробна промисловість досягла певного рівня технологічних досягнень з точки зору якості бензину, але рівень забруднення навколишнього середовища в результаті споживання продуктів нафтопереробки створював незручності. Це призвело до усвідомлення в 1960-х рр. того, що виробництво і споживання енергії в поєднанні з використанням транспорту, які потребують продуктів нафтопереробки, є причинами погіршення стану

навколишнього середовища. Мабуть, в 1970-х рр. стало очевидно, що метою кожного нафтопереробного заводу є не просто виробництво енергії або зосередження на його економіці, а й турбота про навколишнє середовище [5].

Раніше нафтопереробні заводи більше цікавилися каталітичним крекінгом, оскільки він забезпечує значний вихід бензину з більшим октановим числом, що в результаті призвело до збільшення виробництва олефінів. Технічно відомо, що олефіни дуже реакційноздатні через їх хімічну структуру [6].

Свинець був основним підсилювачем октанового числа в бензині, але дослідження по свинцю показали його канцерогенність, і це привело до рішення про поетапну відмову від нього, для чого на нафтопереробних заводах були винайдені способи, які сприяли перетворенню парафіну і нафтенів в більш прийнятні продукти з вищим октановим числом, такі як ароматичні сполуки, олефіни тощо. Але ці перетворення вимагали використання каталітичних нейтралізаторів для того, щоб зменшити токсичні викиди.

Видалення свинцю з бензину було необхідністю для ефективності каталітичних нейтралізаторів, тому що каталізатори були дуже чутливі до свинцю. Результатом, викликаним усуненням свинцю, було зниження октанового числа палива, що було погано для автомобільних двигунів, які залежали від бензину з високим октановим числом. Рішенням цієї проблеми було введення великої кількості бутану і ароматичних сполук в бензин, але на підставі досліджень ароматичні сполуки вважалися дуже канцерогенними. Перевірені екологічні норми вимагають, щоб загальна кількість бензолу і ароматичних речовин становила менше 1% і 15% відповідно [7].

Були запропоновані різні рішення для боротьби з цією проблемою, в тому числі, використання оксигенатів, як кисневмісних сполук у формі спирту або етеру, які можна додавати в паливо для поліпшення його характеристик.

Використання кисневмісних сполук можна було простежити ще до початку Другої світової війни, коли був попит на паливо хорошої якості для винищувачів, з високими протиударними характеристиками. З 1973 р. оксигенати почали відігравати помітну роль в складі бензину, що привело до зменшення використання

алкілсвінца. В останнє десятиріччя переважання серед оксигенатів МТБЕ пояснюється його гарною змішуваністю з бензином, стійкістю суміші до розшарування при зберіганні і більш низькою вартістю метанолу в порівнянні з етиловим спиртом і бензином.

У США понад 30% бензину містять оксигенати, і, за оцінками, МТБЕ становить серед них 80%. Відповідно до законів, прийнятих Агентством з охорони навколишнього середовища (ЕРА), використання МТБЕ спочатку складало 7%, але з часом воно збільшилося до 11% у 1981 р., і до 15% станом на 1988 р. Коли були прийняті поправки до Закону про чисте повітря, вимоги зросли до 17% в 1992 р. Всі ці заходи були прийняті, щоб гарантувати безпеку навколишнього середовища. У різних країнах застосовуються різні закони про використання МТБЕ [8].

Кисень також надходить у формі етанолу, третбутанолу, ЕТБЕ, ТАМЕ тощо. Наприклад, ЕТБЕ або ТАМЕ використовувалися в якості компонентів бензину. В кінці 1990-х рр. повідомлялося, що ТАМЕ вперше був використаний в бензині компанією EXXON Mobil в 1987 р., і Chevron, в 1995 р. [9].

Оксигенати повинні містити певний вміст кисню, оскільки вважається, що це не тільки підвищує октанове число, а й захищає навколишнє середовище від забруднення. Роль оксигенатів також полягає в тому, щоб замінити ароматичні та інші леткі сполуки, які можуть бути шкідливими для навколишнього середовища.

1.1.1. Унікальність оксигенатів.

Оксигенати сприяють кращій ефективності спалювання вуглеводнів в бензині, що зменшує кількість викидів чадного газу в атмосферу. Вони пригнічують утворення небезпечного приземного озону, завдяки своїй високій змішуваності з бензином вони здатні мінімізувати утворення шкідливих ароматичних сполук. Оксигенати, в порівнянні з іншими заявленими твердженнями про кращі сполуки, які можуть поліпшити вміст кисню в бензині, вважаються більш дешевим варіантом.

Крім того, влітку кисневмісні речовини відповідальні за зменшення смогу, що утворює леткі органічні сполуки, в той час як в холодну пору року вони

допомагають скоротити викиди окису карбону, а токсичні викиди знижуються круглий рік завдяки оксигенатам.

Також вважається, що оксигенати не тільки підтримують високе октанове число, а й подовжують термін зберігання мастила, а також допомагають знизити викиди вихлопних газів з транспортних засобів під час споживання бензину. Оксигенати мають ці переваги через їх низьку реакційну здатність в атмосфері. Наявні дослідження доводять, що їх використання сприяє зниженню вмісту твердих частинок на 25-30% [10].

1.1.2 Вимоги до переформульованого бензину.

Якісний бензин повинен мати наступні характеристики: [7]

- Рівень бензолу повинен бути не більше 1% за обсягом. Рівень бензолу 5% допускається в звичайному бензині.

- Він не повинен мати вміст ароматичних сполук вище 27% обсягу.

- Мати зменшений вміст низькокиплячих компонентів в жарку пору року і збільшений – протягом зими, щоб забезпечити ефективне випаровування бензину в паливних двигунах.

- Він не повинен містити важких металів, таких як свинець і марганець.

- Він повинен запобігати накопиченню відкладень за допомогою введення до його складу миючих компонентів. [7]

Надмірна доступність олефінів, які утворюються в результаті каталітичного крекінгу в псевдозрідженому шарі, робить виробництво оксигенатів дуже привабливим і економічним, оскільки дозволяє олефінам реагувати зі спиртами (первинними і вторинними) з утворенням відповідно МТБЕ, ЕТБЕ і ДПЕ, що сприяє зниженню вмісту олефінів в автомобільних бензинах. [11].

1.1.3. Типи оксигенатів.

Оксигенати відіграють важливу роль щодо бензину в більшості країн, і очікується, що вони будуть дуже важливі в майбутньому, оскільки забезпечують чисте спалювання низькомолекулярного октанового палива. Оксигенати бувають

різних форм, такі як спирти, в основному метанол, етанол і третинні етери, такі як МТБЕ, ЕТБЕ, ДПЕ, ТАМЕ і ТАЕЕ. Третинні етери бажаніші, бо вони більш сумісні з бензином, ніж спирти, тому що вони стійкі до розшарування і мають більш низький тиск пари і меншу теплоту випаровування. Всі ці властивості дають їм перевагу в нафтопереробній промисловості.

МТБЕ

Синтез МТБЕ полягає в тому, що ізобутилен реагує з метанолом [11, 12, 13]. Останнім часом спостерігається зростання використання МТБЕ (наприклад, у США і Канаді) як підсилювача ОЧ для бензину, на противагу свинцю, який має шкідливий вплив на навколишнє середовище. Основною перевагою використання оксигенатів, як підсилювачів якості бензину, є той факт, що він знижує викиди СО і незгорілих вуглеводнів від автотранспорту. Коли в бензин додається 15% МТБЕ, це знижує викиди відпрацьованих вуглеводнів приблизно на 5-7%. Відсутність МТБЕ в бензині може бути помітною причиною високих викидів СО, як зазначено в [14].

З усіх оксигенатів МТБЕ має найбільш потужні виробництва, він був розроблений для поліпшення вмісту оксигенатів в бензині і зниження викидів СО з транспортних засобів [15].

Під час синтезу МТБЕ часто зустрічаються побічні реакції, такі як димеризація ізобутенів до 2,4,4-триметил-1-пентена і 2,4,4-триметил-2-пентена і дегідратація метанолу в диметилловий етер (ДМЕ). Присутність деяких молекул води в складі метанолу робить можливим утворення трет-бутилового спирту через постійне бомбардування молекул води ізобутеном, але це не накопичує більше 0,5-1% в МТБЕ.

Синтез МТБЕ дуже сильно залежить від типу каталізатора, який повинен мати високий вміст кислоти. Більшість нафтопереробних заводів взяли каталізатор на основі іонообмінної смоли як кращий каталізатор синтезу МТБЕ. Неорганічні кислотні каталізатори не розглядалися через їх корозійну активність. Кілька експериментів було проведено з використанням каталізатора на основі іонообмінної смоли [16].

Через доступність ізобутілу МТБЕ завжди розглядався як життєздатний заміник свинцю. Ізобутилен присутній у великих кількостях в результаті процесів каталітичного крекінгу за участю потоків C_4 , використовуваних при виробництві бензину і переробці етилену. Метанол, який є важливим компонентом у виробництві МТБЕ, широко виробляється низкою компаній з дешевого природного газу та інших джерел карбону.

Згідно [17], світове виробництво МТБЕ оцінюється приблизно в 6,6 млрд. галонів, згідно з оцінками [18], США є найбільшим споживачем МТБЕ з близько 4,3 млрд. галонів на рік, і входить до Топ-50 речовин в хімічному виробництві. МТБЕ вважається повсюдним, оскільки він зустрічається в навколишньому середовищі під час циклу зберігання і споживання нафти (у вигляді викидів від автомобілів, витоків з резервуарів, витоків з трубопроводів, поламок і випадкових розливів).

В [17] було вивчено, що викид МТБЕ в повітря небезпечний, оскільки він важко піддається біодеградації, більшість його компонентів залишається в атмосфері, а невелика кількість його проникає в ґрунт і повітря, викликаючи забруднення.

У дослідженнях його впливу в ґрунтах [18] було виявлено, що він легко розсіюється в ґрунті і ґрунтових водах, тим самим забруднюючи їх, і його можна видалити тільки шляхом випаровування.

ЕРА в 1999 р. проаналізував, що МТБЕ дуже стійкий до біодеградації і в порівнянні з іншими бензиновими компонентами, дуже токсичний. Це посилює занепокоєння з приводу його впливу на людину [19].

В [20] було виявлено, що прийнятна кількість МТБЕ, необхідна для змішування з бензином, має становити 5-15%, оскільки вважається, що це відповідає вимогам до певного вмісту кисню. Також вважається [21], що виробництво, змішування бензину, заправка і випаровування цих летючих сполук є шляхами, якими ці етери можуть впливати на людей. Аналіз [22] показав, що МТБЕ є розповсюдженим забруднювачем води і, як відомо, виявляється в витоках

з резервуарів. Дослідження його впливу на дихальну систему тварин показали, що він є канцерогеном.

ЕРА вважає, що це завдає шкоди здоров'ю людей, особливо при тривалому впливі. ЕРА висунула пропозицію скоротити або виключити використання МТБЕ як оксигенату.

ЕТБЕ

ЕТБЕ може бути отриманий взаємодією етанолу з ізобутеном, який є одним з продуктів, отриманих при крекінзі нафти [23]. Його синтез вважається безпечним для навколишнього середовища, він легко розкладається у воді і ґрунті. Вважається, що ЕТБЕ є кращим оксигенатом в порівнянні з МТБЕ, оскільки він має більш високе октанове число, менший вміст кисню, і більш низький тиск парів при змішуванні, а етанол, з якого його одержують, розглядається як поновлюваний матеріал.

Після оціночного дослідження ЕТБЕ було встановлено [24], що він не є канцерогенним. Реакції ЕТБЕ є екзотермічними і оборотними і вимагають кислотного каталізу. В роботі [25] показано, що реакція ЕТБЕ в промисловості обмежена рівновагою в певному діапазоні температур, а також вимагає рідкої фази. Рівноважні перетворення поширені під час синтезу ЕТБЕ при більш високих температурах, які іноді необхідні для збільшення швидкості реакції. Згідно [26], найбільш придатним катализатором для синтезу ЕТБЕ є макрозернисті іонообмінні смоли. Це було досліджено під час синтезу ЕТБЕ як в рідкій, так і в паровій фазах на кислотних смолах, таких як Amberlyst 15, Amberlyst 35 і на цеолітах. Було виявлено, що найбільш привабливим і активним катализатором є Amberlyst 15, особливо в паровій фазі. Цеоліти виявилися такими ж ефективними, як Amberlyst 15, але це спостерігалось тільки при більш високих температурах. Недолік високої температури полягає в тому, що вона призводить до селективності побічних продуктів, таких як діізобутен і діетиловий етер, особливо коли співвідношення етанол/ізобутіл вище необхідного за стехіометрією.

Синтез був досліджений в [27] при розгляді термодинамічної рівноваги синтезу ЕТБЕ. Кінетика парофазного виробництва ЕТБЕ з використанням каталізатору Amberlyst в реакторі з нерухомим шаром була досліджена в [28].

ДПЕ

Під час цього дослідження була очевидною дуже незначна кількість літератури з синтезу ДПЕ. Більшість представленої літератури - патенти. ДПЕ може бути потенційним оксигенатом, оскільки він вигідно відрізняється від інших етерів, які отримують шляхом синтезу ізоолефінів з метанолом в разі трет-метілбутилового етеру (МТБЕ) або етанолу в разі трет-етілбутилового етеру (ЕТБЕ). ДПЕ також може бути більш вигідним через доступність олефінової сировини у вигляді ізопропілену, яка в кілька разів перевищує ресурси ізобутилену і ізоаміленів. Отже, ДПЕ може вироблятися на будь-якому нафтопереробному заводі незалежно від зовнішніх джерел спирту [29].

Першою технологією перетворення ІПС в ДПЕ була непряма гідратація з використанням концентрованої сульфатної кислоти, яка реагувала з олефіном з утворенням алкілового етеру сульфатної кислоти. Далі ці ефіри підлягали гідролізу з утворенням спирту та етеру. Технологія продукувала розбавлену сульфатну кислоту, яка вимагала регенерації.

Створення ДПЕ за допомогою цього методу непрямої гідратації поставило перед собою власні проблеми. По-перше, корозія устаткування. По-друге, відділення етеру від кислоти розглядалося як непереборна задача. По-третє, велика кількість відходів, що утворюються в результаті використання сульфатної кислоти. Всі ці проблеми означали, що створення ДПЕ шляхом непрямої гідратації не було економічно обґрунтованим, що викликало необхідність в більш ефективному підході, який привів до реакції гідратації. Метод гідратації заснований на тому принципі, що пропілен реагує з водою на каталізаторі гідратації з утворенням ізопропанолу, який реагує на сильному кислотному каталізаторі з утворенням ДПЕ. Синтез ДПЕ сильно залежить від каталізатора [30,31,32]. В роботі [32] ДПЕ отримували через перетворення водного розчину ізопропанолу при 160°C на цеоліті.

У присутності кислотного цеоліту ДПЕ отримували шляхом перетворення легких олефінів в прості етери, які можуть діяти як домішки з високим октановим числом, шляхом реакції олефіна з водою, а потім зі спиртом. [33]

Виробництво ДПЕ було реалізовано за допомогою інтегрованого багатостадійного процесу, де ізопропанол з вмістом води близько 0-20% реагує з пропіленом на цеолітному катализаторі з пористою структурою і великою кислотністю [34].

У середовищі бета-цеолітів низькомолекулярні олефіни перетворюються в спирти і прості етери [35].

Прийнявши алюмосилікатний цеоліт в формі ZSM-5 як катализатор в процесі етерифікації, який має розмір пір більше 5 Å, з співвідношенням діоксиду кремнію до оксиду алюмінію 12, були синтезовані прості етери і олефіни. [36].

Під час каталітичної гідратації пропілену в газоподібній фазі при температурі 140-170°C ІПС, ДПЕ і побічні продукти були отримані в присутності катализатора, що складається з цеоліту типу фожазіт або супероксид алюмінію.

В роботі [37] описаний двохетапний процес, що включає видалення потоку пропілену, який рециркулюється, в реактор гідратації і досягнення високої конверсії пропена. Цей процес каталізується кислотою і вимагає використання невеликої кількості води.

ДПЕ також був отриманий в результаті двохстадійного процесу, який включав використання ацетону як вихідної сировини. Ацетон піддавали гідруванню над нікелевим катализатором, з отриманням ізопропанолу, який потім поміщали в умови дегідратації в присутності сильнокислотного цеоліту. Цей процес вимагає відділення водню перед стадією гідратації [38]

ДПЕ може бути синтезований в одну стадію з використанням технології аерозольного нанокаталізу за допомогою дегідратації ізопропанолу з використанням катализатора у вигляді підкисленого цеоліту, і ця перевага є значною, оскільки у переважній більшості процесів, описаних в літературі, для синтезу ДПЕ потрібні дві стадії.

1.2. Каталітичне спалювання спирту в каталітичному генераторі тепла для виробництва тепла.

Леткі органічні сполуки є ключовими компонентами забруднення повітря через їх токсичність, вплив на озоновий шар та участь у створенні смогу.

Спалювання вважається найбільш дослідженим процесом в боротьбі з леткими органічними сполуками. Процес спалювання можна розділити на термічне та каталітичне. Термічне згоряння широко застосовується для усунення цих шкідливих речовин з промислових викидів, але цей процес включає використання високої температури, зазвичай вище 750°C , в результаті чого утворюються NO_x , які є дуже шкідливими і становлять серйозну небезпеку для навколишнього середовища.

З іншого боку, каталітичне згоряння розглядалося як більш надійна заміна термічного згоряння, оскільки воно працює при значно нижчій температурі і включає використання каталізатора, який дозволяє реакції перебігати в умовах, які, як вважається, не є шкідливими для довкілля. NO_x утворюються, коли температура піднімається вище 1500°C . Таким чином, мета кожного процесу згоряння повинна полягати в тому, щоб максимально знизити робочу температуру процесу, тим самим усуваючи або зменшуючи утворення шкідливих викидів. Крім того, треба прагнути повного згоряння, щоб зменшити або виключити утворення CO [39].

Існуючі каталітичні технології мають свої обмеження [40]: високі вимоги до структури та механічної міцності трегерів; використання каталізаторів на основі благородних металів; тиск в межах 8-30 атм; необхідність ефективного змішування сировини (80-85% від ідеального); багатофункціональність; надійність та технологічність процесу пуску реактора.

Технологія аерозольного нанокаталізу може розглядатися як засіб обходження цих вимог, ґрунтуючись на наступних перевагах [41]: відсутність носіїв; рівнодоступність реагентів до поверхні каталізатора; синтез (in situ) наночастинок каталізатора в діапазоні розмірів 8-100 нм, який стає надактивним під час реакції; можливість проведення процесів під атмосферним тиском та за

більш низьких температур; спрощення технологічних схем; використання більш дешевих і доступних металоксидних каталізаторів.

Однією з цілей даного дослідження було з'ясувати життєздатність і функціональність технології аерозольного нанокаталізу при спалюванні ізопропілового спирту, а також найкращі робочі параметри для повного процесу згоряння.

Прагнення розробити ефективну форму процесу згоряння, яка усуває або зменшує викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище, має першорядне значення.

Каталітичне спалювання вуглеводнів і спиртів дає багато переваг в порівнянні з термічним спалюванням, в тому числі зниження утворення оксидів нітрогену [42]. Екологічні проблеми, що виникли в процесі очищення викидів промислових підприємств, можна розглядати як один з основних чинників при вивченні згоряння спиртів і вуглеводнів [43-45]. Деякі проблеми, які вважались шкідливими для ефективності каталітичного спалювання, були вирішені в [46] розробкою каталітичних матеріалів, стійких до високих температур (гексаалюмінати).

Каталізатори на основі паладію або платини вважаються кращими каталізаторами для процесу горіння, оскільки вони працюють в низькотемпературних областях та допомагають зменшити небажані викиди [47-49].

Недоліками використання платинових та паладієвих каталізаторів є висока вартість, схильність до спікання при температурах вище 800°C, необхідність наявності носіїв, що мають високу гігроскопічність.

Незважаючи на це, каталітичне спалювання вважається перспективним [50].

Можна бачити, що каталітичне згоряння було розділено на 2 групи, а саме первинне і вторинне згоряння.

Первинне згоряння включає в себе вироблення тепла і обмеження утворення забруднень, які можуть виникнути. Вторинні процеси пов'язані зі зниженням утворення летких органічних сполук. Зазвичай вторинні процеси називають низькотемпературним каталітичним згорянням, тому що вони працюють при

температурах нижче 400°C . Первинні процеси відбуваються за високих температур (вище 1000°C), в результаті чого в потоці димових газів міститься велика кількість вуглеводнів, що не прореагували [51].

Спалювання вуглеводнів ініціюється за допомогою ряду поверхневих реакцій. Поверхневі реакції, незважаючи на те, що на них впливають такі параметри, як склад каталізатора, співвідношення палива і повітря і температура, важко визначити. Щоб створити ефективну конструкцію обладнання для каталітичного спалювання, необхідно враховувати наступне [52]:

- термостабільний каталізатор повинний бути не схильним до спікання, щоб запобігти агломерації частинок та (або) випаровуванню з них каталітично активної речовини;

- Каталітична система повинна мати механічну цілісність незалежно від того, чи піддається вона тепловим ударам при наступних змінах.

- Робочий тиск, за якого спостерігається ефективний каталітичний процес, повинний співпадати із тиском газових турбін, на яких заплановано утилізацію теплової енергії.

- Каталізатори повинні мати високу активність.

- носій каталізатора повинен мати велику площу поверхні, щоб каталізатор міг бути прикріплений до неї.

- Система каталітичного згоряння повинна забезпечувати ідеальне рівномірне змішування палива з повітрям / киснем. Проблеми, пов'язані з низьким змішуванням, включають перегрів каталізатора, в той час як втрати тиску є загальними для високих рівнів перемішування.

- Каталізатор повинен бути достатньо універсальним, щоб витримувати зміни в складі палива.

- Система повинна бути стійкою і надійною, тому що вона має працювати протягом тривалих періодів часу не менше 8000 годин при маніпуляціях з навантаженням.

1.2.1 Різні каталітичні камери згоряння, що застосовуються в промисловості.

Виробництво реакторів для каталітичного спалювання не було комерційно популярним до 2002 р., коли була проведена перша комерційна камера згоряння, що отримала назву XONON, система холодного згоряння, в якій використовувалася конфігурація збідненого пального з попереднім змішуванням [53, 54]. Інший тип гібридної каталітичної камери згоряння був розроблений і виготовлений Siemens Westinghouse Power Corp. для величезного промислового процесу [55]. Необхідно провести додаткові дослідження, щоб розширити область використання каталітичного спалювання. Паливо, що використовується в даний час для каталітичного спалювання, в основному складається з метану, в результаті чого виникає необхідність включити попередньо пальник, щоб забезпечити низькотемпературне займання, але це створює більш високий рівень викидів NO_x .

Каталітичне згоряння зазвичай передбачає використання мікрореакторів [57]. Реактори з ущільненим шаром також використовувалися при спалюванні, але, схоже, що реактори з мікроканальним шаром мають значні переваги з точки зору поліпшення тепло- і масообміну, з високим відношенням поверхні до об'єму, рівномірним потоком, поліпшеним низьким падінням тиску і здатністю до експлуатації в безпечних умовах в ситуаціях, коли існує тенденція до вибуху [58]. Однак реактори з мікроканальним шаром також мають деякі недоліки, які включають тенденцію блокування їх невеликих каналів через присутність утворення вуглецю після реакцій горіння. Крім того, каталізатори, які були дезактивовані через блокування їх мікроканалів, в результаті повинні регулярно замінюватися [59].

Реакції з матеріалами, покритими $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, були вивчені як джерела тепла для парової конверсії метанолу [60] і застосування мікрогазосенсора [61], ці реакції включають спалювання водню у мікрокаталітичній камері згоряння. У роботі [58] вивчали вплив мікрокаталітичних камер згоряння на парову конверсію метанолу як джерела тепла, але це виявилось безуспішним, оскільки вони здійснювали спалювання метанолу в місці згоряння водню. Також було відзначено, що площа контакту каталізатора і маса каталізатора в реакторі з ущільненим шаром, як

правило, в 4,9 рази вище, ніж в реакторі з мікроканальним шаром, в той час як спостерігається помітне збільшення утворення CO_2 , який на 39% вище, ніж в аналогу [58].

Реактори з мішалкою (STR) дуже поширені також в процесах згоряння, вони використовуються на заводах або в галузях промисловості для середніх і малих виробництв, особливо коли процеси вимагають проведення реакцій при однаковій температурі і концентрації, що робить їх ідеальними реакторами для процесів із високими швидкостями хімічних реакцій [62]. Резервуари з перемішуванням складають близько 50% хімічних виробництв [63]. Щоб збільшити прибуток від виробництва, необхідно, щоб існувало ефективне перемішування реагенту, і це забезпечує бажаний масоперенос. Стандартні STR зазвичай мають циліндричну форму, що допомагає запобігти сильному завихренню розчину реагенту [63]. Проте, існує значний недолік при розробці оптимального реактора з мішалкою, але цей недолік може бути виправлений розсіюванням енергії турбулентності [64].

Важливою особливістю каталітичного спалювання з використанням псевдозрідженого шару є його здатність окрім рідкого і газоподібного палива також ефективно спалювати тверде паливо і відходи. За даними лабораторних і стендових випробувань, псевдозріджений каталітичний шар має час контакту 1,4 с і температуру в діапазоні $700 \div 750^\circ\text{C}$, швидкість горіння вуглецю становить $95 \div 98\%$, а для бурого вугілля вона перевищує 99%. В даний час каталітичного спалювання твердого палива використовується на котельних потужністю $3 \div 6$ Гкал / год.

Каталітичне згоряння може бути досягнуто з використанням матеріалів вологого осаду стічних вод (целюлоза і папір, нафтопереробна промисловість, комунальні стоки), і це може бути здійснено шляхом спалювання при вологості 75% в автотермічному режимі, тобто без додавання додаткового палива. На відміну від технологій спалювання відкладень в псевдозрідженому шарі інертного матеріалу (наприклад, печі Pyrofluid (Франція), Lurga (Німеччина), Tampere (Фінляндія), Tsukisima Kika (Японія), де процес каталітичного згоряння повністю локалізований в киплячому шарі, що дозволяє різко зменшити габарити топок і досягти високого ступеня вигорання відкладень з мінімальним забрудненням

димових газів токсичними продуктами, такими як CO, NO_x, SO₂, бензпірен і діоксини. Зокрема, під час стендових випробувань каталітичного спалювання осаду стічних вод на каналі в Каліфорнії вміст діоксинів, виявлених на виході з псевдозрідженим шаром каталізатора, не перевищував $40 \cdot 10^{-9}$ мг/м³, в перерахуванні на 2,3,7,8-тетрахлордібензодіоксин, що значно нижче гранично допустимих рівнів вмісту діоксину в атмосфері $100 \cdot 10^{-9}$ мг/м³ відповідно до стандартів США. В даний час ведуться науково-дослідні роботи зі створення промислової установки для спалювання осаду стічних вод на каналі в Каліфорнії потужністю 4,5 тонни на рік по сухих осадах.

В ході роботи каталітичної теплової установки з'ясувалося, що заміна частини каталізатора в псевдозрідженому шарі на гранули інертного матеріалу не призводить до зниження ефективності каталітичного спалювання палива на 20%, і це залежить від змісту каталізатора в суміші [65]. В результаті це знижує не тільки витрату дефіцитного і дорогого сферичного каталізатора, але і ступінь його стирання. Щоб поліпшити процес, було запропоновано використовувати стаціонарний шар каталізатора для збереження піску в якості теплоносія. Псевдозріджений шар каталізатора має два суттєвих недоліки: - ерозія каталізатора, яка досягає 0,3÷0,5% (по масі) на добу, що вимагає постійного завантаження каталізатора в реактор під час роботи при існуючій нестачі каталізатора і його високу вартість. це призводить до деяких труднощів при експлуатації існуючих промислових установок і створенні нових: - псевдозріджений шар зазвичай характеризується наявністю пухирців газу, в яких можливо звільнення незгорілого палива при згорянні, а також включення процесу спалювання з використанням факелів відповідно до традиційних механізмів, який відповідає за утворення токсичних продуктів (CO, NO_x, SO₂). Щоб усунути це явище, організація шару повинна мати сопла невеликого обсягу, які руйнують бульбашки газу, але вони, в свою чергу, створюють збільшення ступеня стирання каталізатора. Ці недоліки можна усунути за допомогою псевдозрідженого шару інертного матеріалу, наприклад піску, що має невеликий обсяг каталітично активних носіїв.

Існують різні типи каталітичних теплогенераторів. Наприклад, в патенті [66] описаний каталітичний теплогенератор, який складається з вихрової камери згоряння, забезпеченої осьовими вихлопними трубами, і колектора типу равлика з системою введення сировини, яка дозволяє утримувати частинки палива в потоці і не дозволяє їх відносити протягом заданого часу. На внутрішній поверхні цих стінок були виконані мікроканали з триступінчатим шаром каталізатора, який містить: високоефективний $\text{Pd-Ge-Al}_2\text{O}_3$ - каталізатор на вході в вихрову камеру згоряння, основний термостабільний каталізатор на основі гексаалюміната Mn і тонкий шар $\text{Pd-Mn-La-Al}_2\text{O}_3$ - каталізатор на виході з вихрової камери згоряння. Продуктивність генератора, на думку автора, полягає в тому, що він дозволить включати частинки палива в потік до повного згоряння і при низьких температурах. Одним з недоліків такого генератора є, перш за все, висока вартість каталізатора. Невідомо, що мав на увазі автор, говорячи про низькі температури. Крім того, змієподібний колектор є досить складним продуктом, що також є недоліком.

Патент [67] пропонує каталітичний теплогенератор, що складається з вертикального корпусу з патрубками для подачі повітря і палива знизу, з виходами димових газів і завантаженням каталізатора у верхній частині, з газорозподільною решіткою всередині корпусу між форсунками і там, де відбувається потрапляння повітря і палива на поверхневий шар суміші гранульованого каталізатора окислення і інертного матеріалу, і де вище форсунок розміщений теплообмінник.

На корпусі під соплом розташована насадка для вивантаження каталізатора. На зовнішній поверхні корпусу знаходиться водяна рубашка, яка складається з незалежних секцій, які працюють паралельно, і послідовно з'єднані з теплообмінником. Наявність рубашки дозволяє регулювати кількість тепла, яке відводиться з зони горіння шляхом виключення і включення секцій цієї рубашки.

Недоліками цього каталітичного теплогенератора є: наявність водяної рубашки, що призводить до сильного охолодження каталізатора в зоні згоряння і, як наслідок, до збільшення викидів CO і NO_x ; при розблокуванні будь-якої з ділянок рубашки її температура піднімається до $700-800^\circ\text{C}$, можливість збільшення ємності неможлива, оскільки додавання води в рубашку при таких температурах

тільки збільшить тиск в ній, що призведе до її руйнування; як наслідок – необхідність вивантаження частини каталітичної суміші і інертного матеріалу або повної заміни гранул каталізатора і інертного матеріалу.

Патент [68] описує продукт, пов'язаний з технологією генерування теплової енергії за принципом безполум'яного каталітичного окиснення різних видів палива і може використовуватися в промисловості, сільському господарстві, транспорті і в інших галузях для автономного обігріву. Каталітичний теплогенератор (рис. 1.1) містить вертикально орієнтований кожух з 3 камерами: камера згоряння в нижній частині кожуха і дві подвійні камери над ним, з камерами, оснащеними горизонтально орієнтованими перегородками, що мають отвори для проходження продуктів згоряння; решітка з нерухомим шаром каталізатора, розташованим у верхній частині камери згоряння, яка в той же час є каталітичним термостійким пористим носієм з нанесеними на неї оксидами нікелю і міді. Блок подачі повітря розташований в нижній частині камери згоряння.

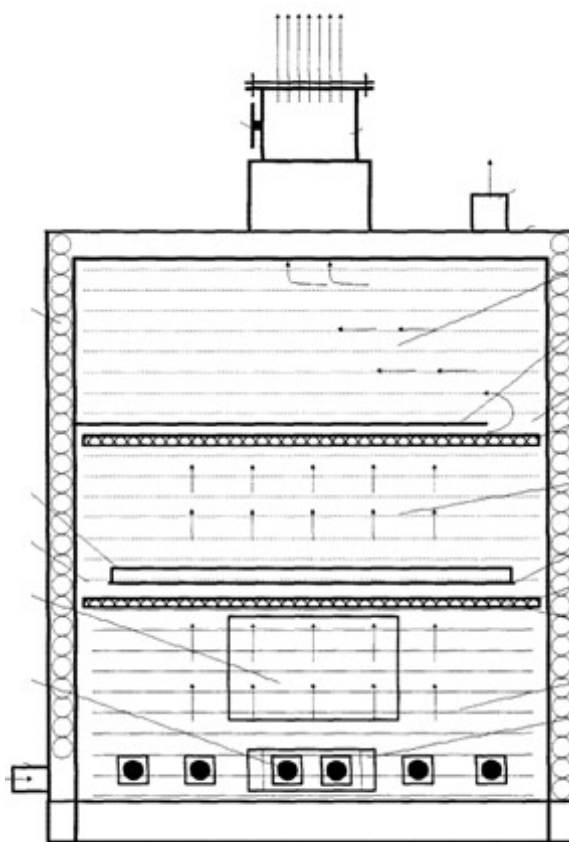


Рис. 1.1: Типовий каталітичний теплогенератор

Реакція окиснення палива відбувається на поверхні каталізатора при низьких температурах, при цьому, на думку авторів, повна конверсія палива забезпечується без утворення оксидів нітрогену і ефективного відведення тепла.

Недоліки каталітичного теплогенератора: -

- Призначений тільки для окиснення газоподібного палива;
- Досить складна конструкція;
- Висока вартість при виготовленні.

У патенті [69] каталітичний теплогенератор працює наступним чином (рис. 1.2): теплогенератор містить кварцову трубку з електричним резистором, і шар покриття каталізатора, що містить активний оксид алюмінію, діоксид кремнію, і метал з платинової групи. Всі компоненти сформовані на поверхні кварцової трубки таким чином, що поверхневий шар каталізатора оточує кварцову трубку і, ефективно поглинає тепло від електричного резистора за рахунок випромінювання і теплопровідності, так що поверхневий шар каталізатора може нагріватися через температуру активації протягом короткого часу. Крім того, теплогенератор також нагріває повітря навколо теплогенератора, щоб по суті циркулювати повітря у вигляді конвективного потоку навколо теплогенератора. Коли конвекційний повітряний потік контактує з каталізатором, він нагрівається до температури, що перевищує температуру активації, шляхом нагрівання теплогенератора, компоненти з різким запахом або шкідливі компоненти в повітряному потоці окислюються і очищуються перед виходом з теплогенератора.

Недоліки каталітичного теплогенератора: -

- Поверхневий шар каталізатора містить діоксид кремнію. При включенні діоксиду кремнію в шар покриття каталізатора можна отримати сильну адгезію поверхневого шару каталізатора до кварцової трубки;
- можливий знос каталізатора;
- Високі вимоги до каталізатора: бажано, щоб цей поверхневий шар каталізатора містив оксид церію. При включенні оксиду церію в поверхневий шар каталізатора можна поліпшити не тільки його термостабільність, а й активність каталітичного окиснення вуглеводневих сполук. Бажано, щоб поверхневий шар

каталізатора містив від 5 до 30%мас. оксиду церію. Вміст оксиду церію вище за 30%мас. знижує термостабільність поверхневого шару каталізатора, а нижче за 5%мас. потрібного ефекту не може бути отримано.

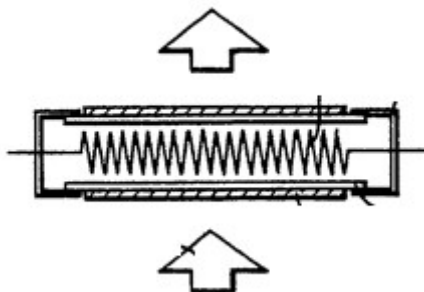


Рис. 1.2. Каталітичний теплогенератор з кварцовою трубкою

Каталітичний теплогенератор, що був запропонований в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України [70], виглядає наступним чином (рис.1.3 - 1.4).



Рис. 1.3. Каталітичний теплогенератор на основі спалювання метану або суміші пропан-бутан.

Каталітичний теплогенератор містить паливний інжектор, встановлений в змішувачі інжектора, і розподільну камеру, закриту металевими ґратами безпеки. Вихід дифузора також закритий, блок випромінювання виконаний з багатoshарового каталітичного матеріалу, а захисні решітки являють собою металеву сітку, яка забезпечує підвищений вихід тепла при безшумній роботі вихідної газо-повітряної суміші, яка практично не містить оксиди нітрогену та окис

карбону (CO). Можливість ремонту генератора забезпечується простотою конструкції і використанням монтажу і збірки стандартних деталей, видаляючи забруднювачі, які потрапили в сітку.

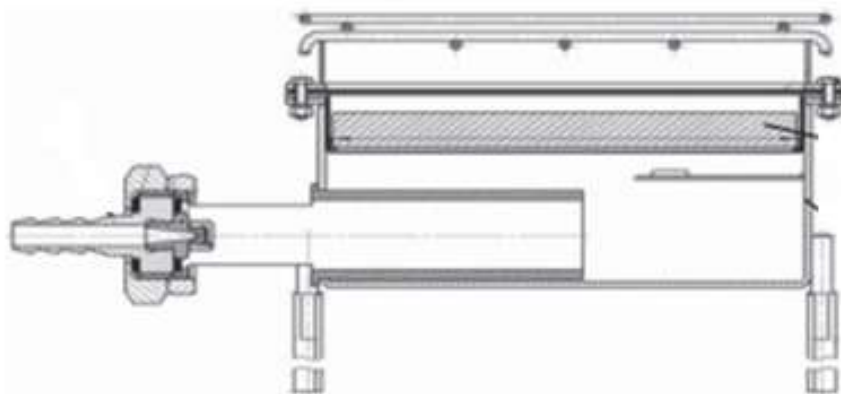


Рис. 1.4. Незалежна камера теплогенератора: 1 - корпус, 2 - каталізатор, 3 - форсунка упорскування палива

Відразу ж можна помітити, що один з недоліків цього каталітичного теплогенератора - це досить складний процес виготовлення каталізаторів. Основними етапами процесу виготовлення каталізатора для вигорання вуглеводневого газу є приготування розчинів для нанесення вторинного носія, безпосереднє формування шару вторинного носія і нанесення активного компонента - платини - на модифіковані керамічні блоки матриці стільникової структури. Згідно з вищезазначеним технологічним процесом виробництво каталізаторів для спалювання вуглеводневого газу без спалювання палива включає в себе наступні стадії:

- підготовка розчину для нанесення вторинного шару;
- нанесення шару другого носія;
- застосування активного компонента - платини. Для приготування каталізатора використовують блок з синтетичного кордиерита з розмірами $132 \times 92 \times 13$ мм з каналами діаметром 1 мм.

З вивченої доступної літератури можна зробити висновок, що для більшості технологічних процесів згоряння властиві наступні моменти: застосування

активного компонента - платини - можна віднести до недоліків, оскільки платина як активний компонент - не дешевий варіант. Також вважається доречним зазначити, що в каталітичній системі є вторинний несучий шар. У порівнянні з технологією, описаною в даній роботі, це є недоліком, оскільки в технології аерозольного нанокаталізу присутній тільки диспергуючий матеріал.

1.2.2. Викиди від каталітичного спалювання.

Повне згоряння вуглеводневого палива і спиртів, таких як природний газ або пропанол, пов'язано зі значним виділенням тепла, яке потрібно для роботи каталітичної системи, а також з утворенням вуглекислого газу і води. Викиди вуглекислого газу останнім часом представляють серйозну екологічну проблему, особливо коли вони створюються у великих кількостях і викидаються в навколишнє середовище. Тому вони підлягають державному регулюванню [71]. Однак утворення окису карбону вважається однією з основних проблем, пов'язаних з викидами в результаті процесів згоряння, особливо коли таке згоряння є неповним, на додаток до недоокислених вуглеводнів (УНС) і NO_x [72].

Важливо, щоб процеси згоряння включали повне згорання, щоб звести до мінімуму утворення монооксида карбону та вуглеводнів, які супроводжують неповні реакції згоряння, одним з найбільш шкідливих наслідків неповного згоряння є утворення NO_x .

Оксиди нітрогену вважаються одними з найшкідливіших забруднювачів, одержуваних в результаті процесів горіння, особливо коли такий процес не завершений. Ці сполуки є причиною багатьох проблем зі здоров'ям і навколишнім середовищем [73].

Діоксид нітрогену може реагувати з O_3 , що призводить до утворення пентаоксида нітрогену, внаслідок чого утворюються кислотні дощі, коли він реагує з краплями дощу, які стають носіями нітратної кислоти.

Згубний вплив кислотного дощу на природу або навколишнє середовище - виснаження лісів, забруднення озер або інших джерел води. Коли кислотний дощ вступає в контакт з металами, він викликає розчинення, що призводить до більш

високих значень рН. Ці метали при контакті з джерелами води можуть мати важкі наслідки для здоров'я організму і населення.

Існують також різні наслідки впливу кислотних дощів, такі як отруєння водного середовища проживання, що приводить до скорочення кількості риб і водних видів, збільшення кількості виснажених лісів, вплив на споруди та будівлі, особливо коли вони побудовані з надзвичайно чутливих матеріалів у вигляді мармуру, заліза і вапняку.

Крім того, ці сполуки несприятливо впливають на легені, приводячи до різних захворювань. В результаті необхідно максимально знизити вироблення цих азотних сполук. Різні типи NO_x, які були досліджені:

- Паливо, згоряння якого генерує NO_x
- Оксиди азоту NO + NO₂
- NO_x, що утворюється в повітрі за високих температур

Через всі небажані ефекти від NO_x та інших шкідливих сполук, які пов'язані з незавершеними процесами згоряння, особливо коли видно, як ці сполуки несприятливо впливають на навколишнє середовище, необхідно впровадити технології згоряння, які мають більш високу схильність до повного перебігу.

Технологія аерозольного нанокаталізу може розглядатися як практичний варіант, оскільки вона має тенденцію до повного процесу згоряння, оскільки забезпечує платформу для ідеального змішування повітря з частинками каталізатора, створюючи тим самим ідеальну систему і середовище для повного згоряння.

Крім того, технологія аерозольного нанокаталізу дозволяє досліджувати використання інших форм каталізатора, оскільки було відзначено, що найбільш часто використовуваний каталізатор належить до групи благородних металів, а саме Pd і Pt, які мають високу каталітичну активність в гетерогенному каталізі. Вплив цих благородних металів при їх застосуванні на горіння було вивчено [74]. Більш висока активність по спалюванню СО, метану і олефінів спостерігалася при використанні каталізатора на основі паладію, в той час як платиновий каталізатор демонстрував більш високу форму горіння для парафіну [75].

З точки зору застосування в автомобілебудуванні і частково окислених реакціях були вивчені благородні метали в формі родію [76]. Однак існує необхідність поглибленого вивчення різних типів каталізаторів, які були використані.

1.2.3 Каталізатор, який використовується в реакції горіння.

Суть каталізаторів реакцій горіння полягає в тому, що вони працюють при низьких температурах і є селективними по відношенню до CO_2 і води, і цього можна досягти лише при використанні каталізаторів з благородних металів [77]. В [78] було досліджено вплив Rh (родію), срібла (Ag), міді (Cu), платини (Pt) на окислювальну активність метанолу. Золото (Au) в якості каталізатора також вивчали, але воно мало низьку селективність і конверсію в порівнянні з Pt і мало проблеми з точки зору стабільності при високих температурах [79, 80].

Зазвичай гетерогенні каталізатори являють собою форми каталізаторів, які застосовуються при спалюванні вуглеводнів і спиртів.

Платина

Вони мають надзвичайно високу температуру плавлення і добре реагують зі спиртом, що робить каталізатор дуже цінним [81].

Себетчі і його колеги ретельно вивчили каталізатор Pt, щоб зрозуміти, як збільшити розмір частки з 2 атомів і вище, щоб впливати на енергетику одержуваного матеріалу [82].

Застосування Pt універсальне; такий каталізатор може бути використаний в мікрокомпресорах, паливних елементах для виробництва тепла та сульфатної кислоти, що виключає його основне використання в каталітичних нейтралізаторах [83, 84]. Недоліком реакцій за участю такого каталізатора є необхідність його постійного попереднього нагрівання, щоб відбувався сталий каталітичний процес. В каталітичних нейтралізаторах робоча температура знаходиться в діапазоні від 200 до 350°C. Через необхідність високої температури в більшості каталітичних реакцій, спостерігається зниження стабільності каталізатора із часом. Способом усунення цієї проблеми є використання наночастинок. [85] Платиновий каталізатор

має високі температури плавлення (1768°C), має високу реакційну здатність і сумісний зі спиртами [85]. Реакції окиснення і горіння мають високу спорідненість до каталізатора Pt; отже, він використовується в основному в промисловості для електроокислення метанолу [84].

Активність наночастинок платини сильно залежить від їхнього розміру з точки зору каталітичного горіння [86]. Спінання Pt відбувається при температурах, що перевищують 600°C , коли беруть участь наночастинки Pt [87].

Використання платини широко застосовується для низькотемпературного каталітичного спалювання летучих органічних сполук, його цінність, заснована на оглядовій літературі, полягає в тому, що вона має чудові каталітичні властивості при горінні високоалканов і менш чутлива до отруєння сульфуром, ніж інші каталізатори на основі благородних металів в формі паладію.

Паладій

За останні 60 років паладій як каталізатор отримав значну кількість досліджень в академічній сфері в усьому світі [88]. Паладій як каталізатор може бути модифікований або змінений для досягнення будь-якої конкретної каталітичної поведінки, яка потрібна. Паладій проявляє відносно низьку активність при низьких температурах для аліфатичних кетонів і вуглеводнів з ароматичними кільцями [89]. 50 років тому була виявлена здатність паладію окисляти спирти киснем [90].

Розмір частинок металу, природа носія, середа реакції і тип субстрату визначають активність і селективність паладію [91].

Паладій вважається першокласним вибором для каталітичного спалювання завдяки його відносній поширеності і високій стабільності. Передбачається, що Pd-каталізатори схильні до слабкої адсорбції кисню, так як мають низьку активність [92].

Відомо, що паладій має нестабільну і мінливу каталітичну активність [93-95]. Температура на вході грає важливу роль в активності каталізаторів, особливо коли вона взаємодіє з повітрям, також це спостерігалось, оскільки різні каталізатори проявляли різні каталітичні активності.

Стабільність паладію залежить від температури; однак недолік Pd полягає в тому, що вони зазвичай доступні в формі оксиду паладію при нормальній температурі і тиску, які в результаті підвищення температури PdO розкладаються на металевий Pd. Це зазвичай відбувається, коли температура становить 700-800°C, а також вони сильно залежать від підтримки в атмосфері. Паладій є найменш летючим з Ir, Pt, Ru. Pt і Pd найбільш поширені, потім Rh, Ir, Ru [96, 97].

Біметалевий каталізатор

Через недоліки, пов'язані з паладієвим і платиновим каталізатором при індивідуальному використанні, часто можна побачити, як вони об'єднуються, щоб звести нанівець недоліки один одного, тим самим утворюючи біметалевий каталізатор. Комбінація Pt і Pd як біметалевого каталізатора була вивчена в реакції окиснення і гідрування. Спостерігається поліпшення каталітичної активності, як це зазначено в [98]. Було відзначено, що при додаванні до паладію рутенію стійкість до сульфуру може бути поліпшена [99].

Це також варіант включення Pt і Rh як сополімерів Pd, і це було досліджено при спалюванні метану з використанням декількох реакторів в формі пілотного реактора під тиском і кільцевого реактора [100].

Додавання платини викликає збільшення активності, особливо при підвищених температурах. Додавання платини і родію до паладію зробило позитивний вплив на стабільність активності.

Щоб доповнити недоліки Pt, Pd, Rh при індивідуальній роботі, необхідно об'єднати їх, щоб отримати більш ефективний каталізатор. Ефективність як платинового, так і паладієвого і родієвого каталізатора залежить від наявності відповідного носія. Є опори для забезпечення гарної стабільності, активної площі поверхні і підвищеною дисперсністю [101], що запобігають спіканню. Однак носії іноді мають свої недоліки, оскільки вони мають тенденцію знижувати кислотність і перенесення кисню до каталітичного матеріалу, тим самим негативно впливаючи на активність і стабільність деяких каталізаторів. Це спостереження вивчалось як в реакціях риформінгу, так і в реакціях окиснення [102]. Крім того, використання носіїв може впливати на здатність до зберігання і виділення кисню матеріалу носія,

було виявлено, що змішані оксиди в формі $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ володіють високою рухливістю кисню [103]. Необхідно, щоб носій каталізатору мав хороші здатності до перенесення кисню, щоб сприяти згорянню. Збільшуючи ємність носія для утримання кисню, можна поліпшити стабільність каталізатора. Це може бути пов'язано з безперервною регенерацією каталізатора шляхом видалення вуглецевих відкладень з поверхні металу шляхом введення повітря.

Оксиди металів

Використання оксидів металів в каталітичному згорянні було досліджено в [104]. Більшість оксидів металів схильні до спікання при температурах вище 1000°C , і для їх підтримки необхідні матеріали, здатні забезпечити хорошу дисперсію. Матеріали Washcoat включають діоксид кремнію, глинозем, діоксид цирконію, і відомо, що всі ці покриття неефективні при температурах вище 1000°C .

Звичайні оксиди металів, що використовуються в даний час як носії, це оксид заліза Fe_2O_3 , оксид кремнію SiO_2 , діоксид титану TiO_2 , церій CeO_2 і оксид алюмінію Al_2O_3 . Хоча відомо, що площа пір цих оксидів варіюється в залежності від способу їх отримання. Для комерційних вигод важливо, щоб ці оксиди металів мали високу площу поверхні ($> 100 \text{ м}^2 / \text{г}$) і були дуже пористими, щоб використовувати в своїх інтересах дорогі активні метали, які будуть дисперговані на них [105].

Суть цих оксидів металів полягає в тому, що вони можуть діяти як кислотні центри Льюїса, тим самим впливаючи на процес конверсії та селективності, приймаючи електрони парами. Беручи електронні пари, вони можуть незмінно впливати на конверсію і селективність, і саме так вони діють як кислота Льюїса.

Оксид алюмінію і оксид заліза є сильними кислотами Льюїса, оскільки в їх структурі присутні іони Al^{3+} і Fe^{3+} , в результаті чого проявляється сильна спорідненість до окиснення субстратів, які вважають за краще підвищену активність, а не селективність.

Оксид магнію може бути використаний в якості носія, і було показано, що він сумісний з платиною, оскільки платина має схильність до утворення кластерів металу на поверхні трегерів [106]. Ці оксиди металів, крім забезпечення підтримки каталізаторів, також забезпечують гратчастий кисень, який забезпечує спалювання,

в той час як газоподібний кисень з повітря, що надходить через камеру згоряння, заповнює вакансію, створену під час відсутності основних умов [105]. Кислотні центри Льюїса і кисень решітки є основними компонентами, коли мова йде про спалювання спирту, і це пояснює різницю в активності між різними оксидами металів [107].

Гексаалюмінат

В кінці 1980-х років [108] запропонували гексаалюмінати в якості ефективних каталізаторів горіння. З моменту відкриття цьому матеріалу приділялось багато уваги через його високу стабільність і каталітичну активність, в результаті чого було опубліковано чимало публікацій [109]. Гексаалюмінати це група матеріалів, які мають загальну формулу $AB_xAl_{11-x}O_{19-x}$, Коли лужноземельний метал представлений А, наприклад, La, Ba, тоді як перехідні метали аналогічного розміру представлені В.

Кілька авторів вивчили кристалічну структуру гексаалюмінатів [110] і їх здатність утворювати кристали. Їх схильність до утворення кристалів робить термодинамічно несприятливим процес спікання [108]. Висока здатність гексаалюмінатів протистояти спіканню при високій температурі зробила їх дуже популярним каталізатором. Але висока каталітична активність гексаалюмінатів залежить від їх здатності до заміщення іншими металами або елементами, оскільки ефективне заміщення уможливорює зміну валентного стану, це можна спостерігати за різницею в каталітичній активності між Mn-заміщеними гексаалюмінатами і просоченими паладієм гексаалюмінатами [111].

1.2.4 Роль палива в каталітичному згорянні.

Найбільш часто використовуваним паливом для процесів згоряння є природний газ, однак було розглянуто ряд видів палива. В майбутньому дизельне паливо, а також інші поновлювані види палива у вигляді газифікованих відходів або біомаси будуть використовуватися для каталітичних камер згоряння. Різні види палива по-різному реагують на різні каталізатори, тому необхідно проектувати каталітичні реактори для різних видів палива. Метан часто використовується як

паливо, оскільки він дуже стабільний, хоча його дуже важко спалювати на каталізаторі, в результаті чого каталізатор на основі паладію вважається ідеальним вибором для метану. Благородні метали, а також оксиди металів були вивчені для каталітичного спалювання метану останнім часом. Література для неметалів досить мізерна, особливо з точки зору їх застосування для газових турбін. Велика частина літератури була зосереджена на спалюванні незначної кількості декількох вуглеводнів в різних процесах, які виробляють димові гази [112]. Однак на легкість згоряння впливає довжина вуглеводневого ланцюга, що відповідно до теорії, згідно з якою розщеплення 1 вуглець-водневого зв'язку є стадією, що обмежує швидкість [113]. Тип вуглеводню також визначає тип каталізатора, який буде використовуватися, і це може бути або каталізатор на основі благородного металу, або на основі оксиду металу. Було висунуто припущення, що газоподібні вуглеводні, такі як етан, пропан і бутан, мають спорідненість до каталізатора на основі паладію, оскільки спостерігалася більш висока реакція. Крім того, було відзначено, що рідкі парафіни краще синтезуються з каталізатором на основі платини, як повідомлялося [75]. Ароматичні вуглеводні у вигляді бензолу і толуолу, паладієвий каталізатор проявили найкращу активність [114]. Толуол виявляв невелику зміну спорідненості до паладію в порівнянні з бензолом [115].

Згідно доступній літературі щодо застосування паладію, каталізатора на основі платини і металоксидних каталізаторів, платина показала кращу активність щодо вуглеводнів, як, наприклад, реакція горіння н-гептану. Для толуольних сполук платиновий каталізатор не може бути дуже ефективним, і це може бути пов'язано з присутністю н-гептану, який пригнічує окиснення [115], це пояснення було дано при припущенні, що молекули толуолу сильно адсорбуються на поверхні платини, тим самим перешкоджаючи доступу до цієї поверхні молекул н-гептану [116].

1.3. Науково-технічні основи аерозольного нанокаталізу.

За останні двадцять років у всьому світі різко зріс інтерес до досліджень і розробок в галузі нанотехнологій і суміжних питань отримання та дослідження нанодисперсних систем або наноматеріалів. В даний час національні програми в галузі нанотехнологій створено в ряді провідних зарубіжних країн (в першу чергу в Сполучених Штатах, Японії та об'єднаній Європі). Кількість публікацій (доповідей, статей, монографій, підручників), присвячених проблемам наноявищ та наноматеріалів [128-136], різко зростає. Формується новий напрямок - нанонауки, в якій поняття хімії, фізики, біології та матеріалознавства тісно переплетені. Відзначено перехід від лабораторних досліджень до промислового виробництва нових матеріалів на основі нанодисперсних систем [128, 131].

Аерозольна нанотехнологія базується на нанохімії. Нанохімія була свідком ряду оглядів, присвячених цьому [137, 138], і до сих пір ці огляди надали якісний аналіз хімічних властивостей наносистем, таких процесів, як хімічний, електрохімічний, високотемпературне розпорошення, сублімація, дія механічних сил на тверде тіло, синтез за допомогою механохімічного впливу був прийнятий для отримання наночастинок [139]. Наночастинки представляють великий інтерес через зміни, які вони відчують на своїй поверхні і в електронних властивостях, і це приваблює вчених, тож наночастинки піддаються численним дослідженням [138, 140]. Активність і селективність наносистем залежить від зміни їх електронних властивостей і структури і, отже, від їх застосування в гетерогенному каталізі. Аерозольні нанотехнології використовували ідею нанохімії і застосували її до різних технологій каталітичних реакторів.

1.3.1 Основні принципи аерозольного нанокаталізу.

У наш час існують дві технології для дослідження і можливого апаратного проектування аерозольного нанокаталізу в промисловості. Перша запропонована технологія з псевдозрідженим шаром (ACFB - аерозольний каталіз з псевдозрідженим шаром) являє собою шар інертних частинок з наближенням до

режиму ідеального змішування реагенту і аерозольного каталізатора. В даний час технологія відпрацьована на ряді великих експериментальних установок (з реакторами діаметром 150-250 мм і висотою до 3 м) з утилізованим каталізатором. На відміну від інших каталітичних реакторних систем, обсяг каталізатора в зоні реакції зменшується до 0,3-10 г / м³ реакційного об'єму [141]. При розробці АСFB було враховано опір шару інертних частинок. Можливий час контакту обмежений плинністю рідини і видаленням твердої фази, що знижує можливості технології. У той же час була запропонована нова технологія АnC з вібраційним шаром (АnCVB - Аерозольний нанокаталіз з вібруючим шаром) інертних частинок і каталізатора. Механічна активація каталізатора здійснюється примусовою вібрацією реактора. Режим руху реагенту в реакторі наближається до ідеального перемішування. Можна організувати режим, близький до ідеального витискання. Технологія не має дефектів АСFB: має дуже низький опір і може працювати при будь-якій витраті газу. Крім того, для ряду процесів рециркуляція каталізатора виключена. Він піддається безперервній механохімічній активації і проявляє каталітичну активність в 10-100 разів навіть вище, ніж у варіанті АСFB, тобто в 10⁵-10⁶ разів вище, ніж при каталізі на носіях [142, 143]. Ця принципово нова і надзвичайно ефективна каталітична реакційна система забезпечувала можливість зміни частоти і амплітуди вібраційного режиму з метою управління режимом механохімічної активації і оптимізації умов для кожної окремої реакції. Управління вібрацією дозволяє принципово нову організацію хімічних реакцій і розширює можливості управління процесом. Робота з вібруючим шаром дозволяє регулювати частоту імпульсів механохімічної активації частинок [144]. Зміни в атомній кристалічній структурі і різних фізико-хімічних властивостях дисперсної фази є особливостями, які очевидні, коли розмір твердого або рідкого тіла зменшується до 100 нм або менше, також з'являються «квантові розмірні ефекти» [145]. Це можна пояснити рядом причин [146]. Геометричні розміри еквівалентні довжині будь-якого процесу в ньому або фундаментальним величинам.

Крім того, механохімічний режим змінює активність каталізатора в АnC [146]. Слід зазначити, що використання носіїв обмежує коло каталітичних систем.

Широко відомо, що пори каталізаторів блокуються шляхом осадження коксу, полімерів, солей і блокування одних і тих самих матеріалів активної поверхні. Присутність носіїв пов'язана зі своїми проблемами, такими як суттєвий і невеликий вибір ефективних носіїв, причому їх модифікації є проблемою, складною для підготовки, що має обмеження в термічній стабільності та витривалості. У процесах з псевдозрідженням і рухомим шаром відбувається дозрівання (поступовий набір активності) каталізатора навіть з використанням сучасних носіїв [145]. Аналіз вартості каталізаторів показує: їх непомірні виробничі витрати пов'язані з приготуванням носіїв, які складають 35-50% від загальної вартості; каталітично активний компонент становить 10-30%; операції зазвичай вимагають 35-40% активного матеріалу на носії [146]. Використання носіїв вводить в механізм ряду хімічних реакцій стадії внутрішньої дифузії, що іноді обмежує швидкість реакції. До вищесказаного можна додати збільшення термінів розробки і виробництва каталізаторів.

Це послужило стимулом для пошуку нових підходів і вирішення проблем типового каталізу на носіях. Дослідження привели до нової організації газофазних гетерогенно-каталітичних хімічних перетворень, побудованої на відмові від використання носія і використанні каталітично активної речовини в високодисперсному стані, заповненні реакційного обсягу, створенні квазіструктури каталізатору.

Завдання отримання оптимальної структури є однією з основних задач каталізу, оскільки дозволяє контролювати активність і спектр реакцій [145]. Відстань між частинками аерозолі можна розглядати як характеристику, подібну до пористої структури класичного каталізатора, за винятком того, що усувається проблема витривалості і в більшості випадків термостабільності каталізатора.

Таким чином, переваги процесу окиснення палива за технологією аерозольного нанокаталізу в порівнянні зі вже відомими технологіями полягають в наступному:

- 1) підвищення активності каталітичної пилу (компонента) в порівнянні з традиційними системами, виключаючи внутрішньодифузійні стадії каталізу;

- 2) збільшення зовнішньої поверхні контакту;
- 3) забезпечення рівного доступу до активної поверхні;
- 4) контроль концентрації каталізатора в реакційному обсязі під час процесу окиснення;
- 5) різке зменшення кількості каталізатора;
- 6) спрощення каталітичної системи;
- 7) використання всього обсягу реактора;
- 8) можливість регенерації каталізатора механохімічною активаційною обробкою;
- 9) можливість уникнути виробництва і використання носіїв і їх складних технологій формування, що дозволяє контролювати структуру і застосування активного компонента, що гарантує зниження вартості виробництва каталізатора;
- 10) значне спрощення реакторної площадки і, як наслідок, зниження металоємності обладнання та капітальних витрат;
- 11) збільшення витривалості і термостійкості каталізатора.

Всі ці переваги дозволяють технології AnC мати перевагу перед уже відомими розробками. Характерною особливістю наноматеріалу є збільшення механічної міцності і одночасно підвищення пластичності, збільшення електричної провідності дрібних частинок, супермагнетизм, зниження температур плавлення, збільшення хімічної реактивності. [146]. В технології AnC з використанням вібруючого шару каталізатор піддається безперервній регенерації, в результаті чого досягається висока ефективність процесів, які керуються вищевказаними принципами і специфічними властивостями наночастинок.

1.3.2. Обґрунтування дослідження і очікувані переваги технології аерозольного каталізу при спалюванні ізопропілового спирту.

Каталітичне згоряння - це процес, в якому згорання твердого, рідкого і газоподібного палива відбувається в присутності повітря (подається компресором) екологічно чистим способом в генераторі каталітичного тепла з метою вироблення теплової енергії. Особливо важливо, що каталізатор, який бере участь в цьому

процесі, забезпечує повну конверсію палива в продукти глибокого окиснення, бо це перешкоджає утворенню шкідливих викидів CO та інших продуктів неповного згорання.

Характерною особливістю більшості процесів згорання є те, що вони повинні працювати стабільно протягом тривалого періоду часу і зазвичай ініціюються з холодних станів, раніше ці процеси вимагали запуску з використанням ініціаторів, в результаті чого вони працювали при високих температурах. Дослідження показали, що вуглеводні або спирти, які випарувалися при змішуванні з повітрям, не почнуть мимовільно горіти при контакті з поверхнею каталізатора, якщо тільки не стався попередній нагрів каталізатора або вуглеводню.

Додаткові проблеми, з якими стикаються звичайні технології спалювання, полягають в тому, що застосовуваний ними каталізатор необхідно наносити на високопористі базові матеріали, такі як гамма-оксид алюмінію або гелі, виготовлені з діоксиду кремнію, які володіють високою гігроскопічністю, що означає, що при охолодженні системи нагріву каталітична підкладка має тенденцію поглинати вологу з навколишнього повітря, що значно знижує активність каталізатора, оскільки воно блокує мимовільне окиснення палива на поверхні каталізатора, особливо коли каталізатор і паливо не були попередньо нагріті до робочих температур.

Технологія аерозольного нанокаталізу пом'якшує перераховані вище недоліки більшості технологій спалювання, оскільки вона зрушує адіабатичну температуру, тим самим роблячи її нижче стандартної температури, тим самим знижуючи вироблення NOx, а також є стабільним процесом горіння, а також знижує потребу в кисні для спирту або вуглеводню, щоб піддатися хімічній реакції. Суть нижчих вимог до повітря (менший коефіцієнт надлишку повітря) полягає в тому, що технологія аерозольного нанокаталізу генерує більше правильне хімічне згорання (повне згорання), в результаті виробляється більше енергії, забезпечуючи краще спалювання спирту або вуглеводнів.

Грунтуючись на наявних дослідженнях і знаннях, не було матеріалів зі спалювання на основі оксидів Fe_2O_3 , в результаті цього дисертація сфокусована на

застосуванні технології аерозольного нанокаталізу з використанням Fe_2O_3 . Рішення виникло через відносно високу вартість каталізатора на основі благородних металів і необхідність великого обсягу такого каталізатора для завантаження в камеру згоряння, щоб він був ефективним і приводив до повного згорання.

Технологія аерозольного нанокаталізу дозволяє досліджувати можливість використання вібруючого шару при спалюванні спиртів.

1.4. Висновки до розділу та постановка цілей.

1 Необхідність проводити процеси горіння при низькій температурі, щоб зменшити викид шкідливих речовин в навколишнє середовище, вказує на актуальність даної теми та перспективи подальшого розвитку галузі, а також враховує кількість грошей, витрачених на каталізатор з благородних металів, для якого необхідні каталітичні носії, щоб вони стали ефективними при каталітичному згорянні.

2. Основними проблемами, що стоять перед каталітичним згоранням, є схильність до неповного згорання, в результаті чого утворюються шкідливі викиди (NO_x , незгорілі вуглеводні, сажа, CO і CO_2), а також класичні проблеми гетерогенного каталізу: коксування, спікання каталізатора, необхідність його регенерації і періодичної заміни.

3. AnCVB - це новий і багатообіцяючий процес спалювання спиртів і вуглеводнів, який можна використовувати для вироблення тепла та енергії. Особливості AnCVB дозволяють гарантувати, що процеси згорання завжди будуть завершені. Властивості технології можуть зменшити кількість каталізатора, що застосовується в процесі, що допомагає поліпшити його продуктивність.

4. Застосування технології AnCVB для виробництва теплової енергії шляхом каталітичного спалювання ізопропілового спирту дозволить мінімізувати відходи в хімічній промисловості, а також скоротити капітальні вкладення і поліпшити техніко-економічні показники синтезу за рахунок забезпечення:

- - постійної високої каталітичної активності і стабільності;

- - збільшення селективності каталізатора в досягненні повного згоряння спиртів і вуглеводнів.

У роботі необхідно вирішити наступні завдання:

- Отримання глибоких знань про використання технології AnCVB для спалювання ізопропілового спирту.

- Вивчення процесу згоряння ізопропілового спирту шляхом визначення найбільш ефективних параметрів (з точки зору інтенсивності МХА (частоти коливань) і температури), які можуть привести до інтенсифікації згоряння, шляхом варіювання температурних діапазонів від 400-560 ° С і частоти від 3 Гц до 6,5 Гц.

- Оцінка можливості спалювання ІПС з використанням AnCVB.

- Вивчення впливу маси каталітично активного компонента за технологією аерозольного нанокаталізу на досягнення повного згоряння, маса каталітичного вмісту варіювалася від 0,0001 г до 0,0005 г, Визначити практичну застосовність технології аерозольного нанокаталізу.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Особливості дослідження хімічних процесів в умовах технології аерозольного нанокаталізу

Технології отримання наночастинок в млинах існують вже понад 20 років [132-140]. Але каталітичний потенціал наночастинок без носія не був повністю реалізований.

Технологія, що застосовує наночастинки каталізатора, використовує нові параметри керування, що відсутні в інших технологіях каталізу. Для технології аерозольного нанокаталізу із вібророзрідженим шаром каталітичної системи до параметрів керування можна віднести частоту та амплітуду коливань реактора, що містить каталітичну систему, співвідношення об'єму диспергуючого матеріалу до об'єму реактора, насипну та робочу щільність диспергуючого матеріалу, форму його частинок, концентрацію в реакторі частинок каталізатору. Завдяки цим специфічним параметрам стає можливим керувати інтенсивністю механохімічної активації та обирати оптимальні значення, за яких досягаються максимальні показники швидкості та селективності хімічних перетворень [132, 135].

Механохімічна активація каталітично активних речовин *in situ* стає можливою завдяки наявності в реакторі диспергуючого матеріалу. Саме застосування до каталізатору механохімічної активації призводить до утворення в реакційному об'ємі суперактивних наночастинок з розмірами від 8 до 100 нм [141, 142]. Технологія аерозольного нанокаталізу є унікальною завдяки наявності ефективного зв'язку між процесом подрібнення каталізатора та процесом перебігу хімічних перетворень в реакторі. Наночастинки мають схильність до коагуляції та втрати активності через броунівський рух, електростатичні та електромагнітні сили. Процеси втрати ефекту механохімічної активації при припиненні механічної дії проходять за долі секунди [133-135].

Кінетичне рівняння для швидкості хімічної реакції повинне враховувати вплив специфічних параметрів аерозольного нанокаталізу. Сучасні дослідження дозволили виокремити вплив частоти механохімічної активації та концентрації каталізатора.

В лабораторних умовах для реактора аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром каталітичної системи контролюють такі параметри: температуру, витрату сировини (час контакту), частоту та амплітуду коливань реактора.

Для проведення процесів отримання діізопропілового етеру і каталітичного окиснення ізопропілового спирту з використанням технології аерозольного нанокаталізу обрано реактор із віброзрідженим шаром каталітичної системи [132].

2.1.1 Лабораторна установка для отримання діізопропілового ефіру.

Процес отримання діізопропілового етеру з використанням технології аерозольного нанокаталізу проводився на лабораторній установці, наведеній на рис. 2.1.

Експерименти проводилися на модифікованому NaX-цеоліті з використанням деяких наборів параметрів для аналізу відмінностей в селективності і конверсії ІПС в ДІПЕ.



Перед кожною реакцією каталізатор попередньо прогрівали безпосередньо в реакторі протягом 2 год при 150-300°C (швидкість нагрівання 5°C/хв) в струмі азоту з витратою 2 л/год. Після цього ІПС подавали в реактор (5) за допомогою шприц-дозатора (1), який розташований в термошафі (2). Реакції етерифікації відбувалися в реакторі, який нагрівається нагрівачем (13).

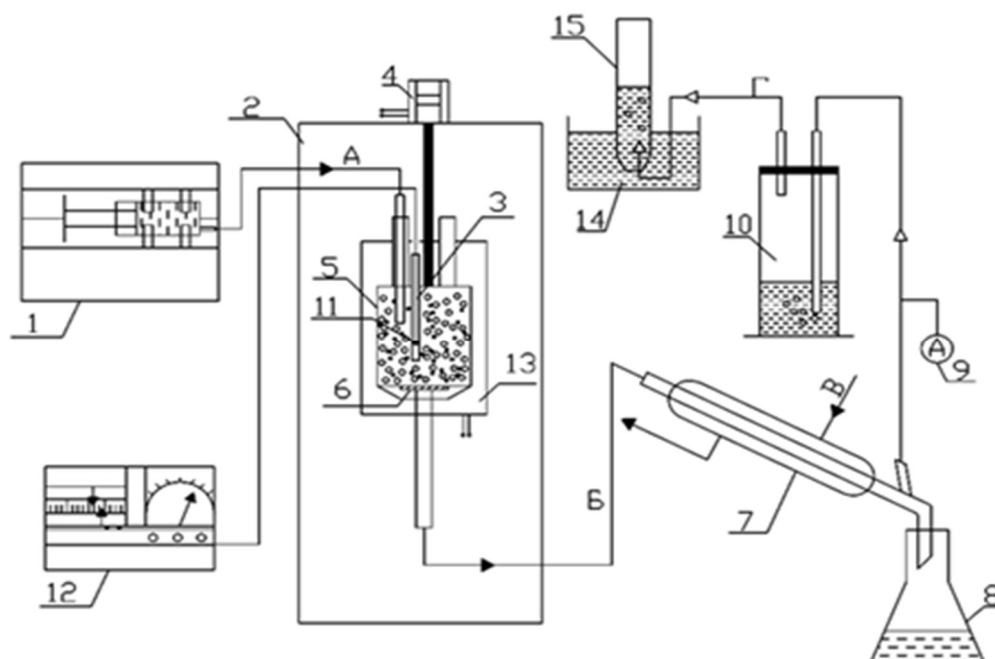


Рис. 2.1. Принципова схема лабораторної установки для отримання діізопропілового естеру:

1– шприц-дозатор; 2 –термостат; 3– кишень термопари; 4–пристрій для створення вібрації; 5– реактор; 6– металевий тканинний фільтр; 7–конденсатор пари; 8– приймач рідкої фракції; 9 – точка відбору проб; 10–барботер; 11–термопара; 12 – регулятор частоти коливань і температури; 13 – обігрівач реактору; 14 – контейнер для запірної рідини; 15– газовий ресивер.

Експерименти проводили при температурах: 140°C, 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C і на частотах 1,4 і 2,0 Гц зі швидкостями потоку рідини 0,1 мл/хв і 0,03 мл/хв. Температура в зоні реакції вимірювалася термопарою (11) і підтримувалася регулятором (12). Щоб утримувати каталізатор всередині реактора, на дні реактора було встановлено тканинний металевий фільтр (6). Рідкі продукти реакції проходили через конденсатор з водяним охолодженням (7) і потім збиралися в колбу для рідини (8). Продуктами етерифікації були дві фракції – рідина і газ. Неконденсовані гази проходять через точку відбору проб (9) і потім направляються в барботер (10), де проходять через шар води. Потім гази направляються в газовий ресивер (15) і пропускаються через контейнер з запірною рідиною (14). Реактор рухається вгору і вниз в прямому і зворотному напрямках за допомогою вібраційного пристрою (4). Частота і амплітуда коливань встановлювалися і

контролювалися регулятором (12). Рідку фазу піддавали екстрактивній дистиляції простим етером, щоб розділити отриману суміш на окремі компоненти.

Зміст газових продуктів реакції визначали аналітично за допомогою каліброваних газових хроматографів, таких як ЛХМ-8, ЦВСТ-500. Пропілен (C_3H_6) визначали з точністю не менше 0,01%об.

Продукти, отримані в результаті екстрактивної дистиляції, аналізували за допомогою онлайн-газового хроматографа Кристалл-2000 з колонкою 2 м (id, 3 мм) з 8% карбовакс 1540 / хромосорба (W80-100 меш) і детектором іонізації в полум'ї (FID) (Delsi ICG 121) MI). Результати показали присутність ДПЕ, ІПС та води [36].

Таблиця 2.1

Азеотроп ІПС / вода / ДПЕ

Речовина	Точка кипіння, °C	Вміст речовини, %об.		
		Вода	ІПС	ДПЕ
Вода	100	100		
ІПС	82.5		100	
ДПЕ	69			100
Вода / ІПС	80.3	12.6	87.4	
ІПС / ДПЕ	66.2		16.3	83.7
Вода / ДПЕ	62.2	4.5		95.5
Вода / ІПС/ ДПЕ	61.6	4.7	7.3	88

2.1.2 Лабораторна установка для каталітичного спалювання ізопропанолу

Лабораторна установка для каталітичного спалювання ізопропанолу наведена на рис. 2.2. В результаті експерименту необхідно отримати дані, які вказують на ступінь перетворення ізопропілового спирту, а також наявність шкідливих речовин у складі продуктів окиснення.

Реактор виготовлений з термостійкого матеріалу, здатного витримувати безперервні коливання, характерні для технології аерозольного нанокаталізу, а також температуру 400°C та вище. Крім того, реактор має фільтр всередині, який не дозволяє каталізатору випадати із зони реакції; наявний карман для термопари

для контролю температури. Термопара з ізоляцією. Всі труби для подачі сировини і продуктів згоряння герметичні. Ротаметр і дозатор відкалібровані.

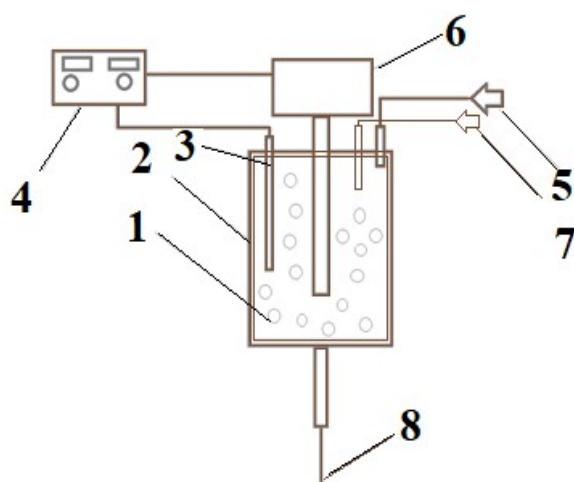


Рис 2.2. Схема реакторного блоку лабораторної установки для окиснення (згоряння) ІПС в умовах аерозольного нанокаталізу

1 - реактор з каталітичною системою всередині; 2 - електричний нагрівач; 3 - кишенькові термопари; 4 - блок управління для контролю температури і частоти коливань; 5 - лінія подачі повітря за допомогою компресора; 6 - пристрій магнітної вібрації; 7 - лінія подачі ізопропілового спирту за допомогою дозатора; 8 - лінія для видалення газів окиснення.

Експерименти проводилися на каталізаторі Fe_2O_3 . Використання ізопропанолу як палива для реактора з вібро- та/або псевдозрідженим шаром планується для промислових установок аерозольного нанокаталізу, метою яких буде каталітичне генерування тепла.



Ізопропіловий спирт подається в реактор шприцем ємністю 20 мл за допомогою гвинтового дозатора, який обертається зі швидкістю 0,1 мл/хв, повітря вводиться через компресор в реактор. Швидкість подачі повітря контролювалась манометром. Частоти механохімічної активації змінювались в ряду: 3 Гц, 3,5 Гц, 4 Гц, 4,5 Гц, 5 Гц, 5,5 Гц. Температурні діапазони в цьому дослідженні варіювались в ряду 400°C, 440°C, 480°C, 520°C і 560°C. У кінці кожного експерименту каталітична система вивантажувалась з реактора, її стан перевірявся візуально на наявність відкладень вуглецю та уламків диспергуючого матеріалу.

Якщо в каталітичній системі міститься кокс, то в тій же лабораторній установці, в якій використовується компресор, здійснюють його випалення шляхом

подачі повітря. Якщо скляні кульки деформуються під впливом високої температури, то диспергуючий матеріал замінюється новим, і подальші експерименти проводяться при більш низькій температурі. При відсутності змін в каталітичній системі вона використовується в наступних експериментах.

2.2. Попередня підготовка каталітичної системи

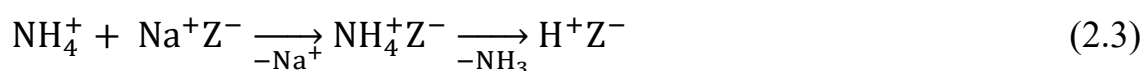
2.2.1 Підготовка каталітичної системи для процесу етерифікації в умовах аерозольного нанокаталізу.

Цеоліт NaX, використаний в цьому дослідженні в якості каталізатору (в формі 1,5 мм екструдата), й ізопропіловий спирт були придбані у PEAXIM (Україна).

Технологія підготовки: 10 г NaX спочатку прогрівали для видалення вологи і зберігали в готовій для іонного обміну формі. Потім цеоліт обробляли при 200°C з надлишком водного нітрату амонію, який готували шляхом розчинення 10 г NH_4NO_3 в 100 г дистильованої води і нагрівали до 80°C. Після цього суспензію фільтрували. Фільтрат мав підвищений вміст Na – 0,4% за вагою.

Відфільтрований цеоліт знову обробляли в аналогічно приготованому розчині нітрату амонію. Потім слідували фільтрація і промивання цеоліту дистильованою водою. Вологий осад на фільтрі після промивання сушили при 120°C протягом 4 год і потім прожарювали при 500°C протягом 5 год. Прожарювання дозволило здійснити вивільнення аміаку.

Перед використанням термічно оброблені зразки зберігали в герметичних флаконах для запобігання поглинання вологи з атмосфери. Каталізатор був модифікований, щоб зробити його більш кислим, оскільки реакції етерифікації перебігають швидше, коли каталізатори є кислотними [151].



Перед початком експерименту каталізатор повинен бути попередньо адсорбований на поверхні диспергуючого матеріалу. Для проведення експерименту беруть певну кількість диспергуючого матеріалу (в лабораторних експериментах це скляні кульки діаметром 1,0-1,2 мм), що займає близько 50% обсягу реактора. Робота з підготовки ДМ виконується в такий спосіб: диспергуючий матеріал в кількості, що перевищує необхідну для одного експерименту, завантажували в скляну колбу. Також в колбу вводили порошок каталізатора, який зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г, в кількості, що перевищує адсорбційну здатність диспергуючого матеріалу. Колбу закривали і енергійно струшували при кімнатній температурі протягом 10-15 хв. Після струшування каталізатор і ДМ завантажували в вібраційний реактор, і реактор працював з заданою частотою коливань, щоб забезпечити повне розпорошення каталізатора на поверхні диспергуючого матеріалу.

Потім каталітична система вивантажувалась і просівалась для відділення каталізатора, який не був адсорбований. Відокремлений каталізатор зважували на аналітичних вагах. Якщо маса каталізатора менше, ніж первинна кількість, новий каталізатор додавали в скляні кульки в колбі, потім енергійно струшували, а потім знову завантажували в реактор, який вібрує з визначеною частотою протягом 1 год. Процес повторюється до тих пір, поки в порівнянні з 1-м раніше зваженим каталізатором після струшування в колбі не відбувається зміни маси каталізатора після нагрівання в реакторі. [152]

Попередні дослідження показали, що за відсутності каталізатора в газовій фазі, як і в разі його надлишку, швидкість реакції мінімальна [152]. Порошок каталізатора зважують і додають в реактор, щоб створити постійну концентрацію в реакційному обсязі. Реактор був перевірений на герметичність перед проведенням експерименту [152].

2.2.2 Приготування каталітичної системи для глибокого окислення ІПС.

Каталітична система відповідно до теоретичних основ АnС включає порошок каталітично активного компонента з початковим розміром частинок 200 мкм і

диспергуючий його твердий матеріал розмірами від 1,0 мм до 1,2 мм. Ці компоненти каталітичної системи в реакторі під час роботи знаходяться в безперервному русі. Такі умови дозволяють синтезувати наночастинки різних розмірів шляхом механічної дії на каталізатор диспергуючого матеріалу.

Унікальною особливістю AnC є схильність каталітичного матеріалу прилипати (адсорбуватись) до площі поверхні диспергуючого матеріалу. Важливо забезпечити максимальну адсорбцію матеріалу каталітичного компонента диспергуючим матеріалом перед введенням в реактор, щоб забезпечити постійну концентрацію аерозолі неадсорбованого каталізатору в реакторі під час роботи.

Перед початком експерименту ДМ зважувався. Надмірна кількість каталізатору завантажується в скляну колбу, яка вже містить необхідну кількість скляних кульок. Надмірна кількість каталітично активної речовини необхідна, оскільки вона забезпечує повне насичення диспергуючого матеріалу каталізатором. Наступним процесом після цього було накрити колбу, і колба інтенсивною мірою струшувалась при кімнатній температурі протягом 10-20 хв. Завершення процесу струшування призводить до отримання каталітичної системи (каталізатор + диспергуючий матеріал), яка потім завантажується в реактор з віброзрідженим шаром. Реактор працює зі специфічною частотою МХА протягом 1 год. Призначення цієї стадії підготовки в тому, щоб забезпечити нагрівання і повне розпорошення каталізатора на поверхні диспергуючого матеріалу під дією вібрації реактора. Після цього каталітична система вивантажується в сито, щоб відокремити каталізатор, який не адсорбувався на поверхні диспергуючого матеріалу. Потім просіяна каталітична система вимірюється і реєструється; ці дії повторюються знову. Якщо в кінці цього процесу не відбувається зміни маси між першими показниками, каталітична система вважається насиченою і придатною для роботи за технологією аерозольного нанокаталізу. Якщо існує різниця в масі, цю процедуру повторюють до тих пір, поки не припиниться зміна маси каталітичної системи (диспергуючий матеріал і каталізатор) після нагрівання в реакторі, в порівнянні з каталітичною системою перед нагріванням.

Раніше проведені дослідження показали, що швидкість реакції мінімальна за відсутності каталізатора в газовій фазі [152]. Пізніше порошок каталізатора знову зважують і додають в реактор в певній кількості, щоб створити постійну концентрацію каталізатора в реакційному обсязі. Реактор був перевірений на герметичність перед проведенням експерименту.

2.3. Методологія ідентифікації та вимірювання продуктів реакції

2.3.1 Визначення продуктів реакцій окиснення.

Визначення концентрації водню (H_2), кисню (O_2), монооксиду карбону (CO), діоксиду карбону (CO_2) і метану (CH_4) в газових продуктах лабораторних установок було виконано за допомогою хроматографа ЛХМ-8.

Діапазон виміру концентрацій

Вміст газу	%об.
Водень	0,01-7
Кисень	0,05-20,95
CO	0,02-25
CO ₂	0,01-10
Метан	0,01-30

Загальна відносна похибка вимірювання для кожного компонента не перевищує 15%.

Метод вимірювання

Вимірювання компонентів H_2 , O_2 , CO , CO_2 і метану в газових продуктах засноване на прямій хроматографії шляхом визначення на хроматографі з детектором теплопровідності. Розподіл проводиться на хімічно модифікованому активованому вугіллі (фракція СКТ) 0,25-0,5 мм [153].

Під час виконання вимірювань в лабораторії повинні дотримуватися наступні умови.

Температура повітря	20±5°C
Вологість повітря	Не більше 80% за 25°C

Напруга в мережі	220±10V
Параметри хроматографії:	
Температура термостата, °C	130
Температура колонки, °C	150
Мостовий тік	100
Вихід газу в відношенні до N ₂ , см ³ /хв	30
Об'єм зразка, см ³	1-2
Швидкість руху графіка, мм/год	600
Співвідношення сигнал / шум, не менше	10:1
Час аналізу, хв	5

Відбір проб.

Проби аналізованих газів відбираються в газових піпетках, які були попередньо технічно продуті N₂ і продуктом не менше 3 разів.

Калібрування приладу.

Кількісне визначення аналізованих речовин у відпрацьованих газах здійснюється методом абсолютного калібрування, суть якого полягає в знаходженні абсолютного каліброваного коефіцієнта.

Для калібрування приладу використовують стандартну штучну суміш, яка подається на хроматограф за допомогою газового крана-розподільника.

Коефіцієнт калібрування для H₂, O₂, CO розраховується за формулою:

$$K_1 = \frac{C}{h \cdot m} \quad (2.4)$$

Коефіцієнт калібрування для метану і CO₂ розраховується за формулою:

$$K_2 = \frac{C}{h \cdot b \cdot m} \quad (2.5)$$

де C - концентрація речовини в штучній суміші, мг/дм³;

h - висота піку хроматографа, мм;

b - ширина піку хроматографа на середній висоті, мм;

m - масштабний коефіцієнт.

Коефіцієнт калібрування визначається для кожної аналізованої речовини в перерозподілі, необхідному для значної концентрації.

Калібрування приладу проводиться не рідше 1 разу на 2 місяці, при перерозподілі потрібна значна концентрація.

Виконання вимірювання.

Пристрій аналізує газ через дегідратор за допомогою розподільника крана, який необхідно продути з 10-кратним об'ємом газу, який необхідно проаналізувати в колонці хроматографа.

Обробка результатів вимірювань.

Концентрація H_2 , O_2 , CO розраховується за формулою

$$C_1 = H * m * K_1 \quad (2.6)$$

Концентрація метану і CO_2 розраховується за формулою:

$$C_2 = H * b * M * K_2 \quad (2.7)$$

де h - висота піку, мм;

b - ширина піку на середній висоті, мм;

m - масштабний коефіцієнт;

$K_{1,2}$ - коефіцієнт речовини, що визначається по [153].

Контроль точності результатів вимірювання.

Контроль збіжності вихідних сигналів хроматографа, контроль параметрів знаходиться у взаємозв'язку з вихідними сигналами хроматографа протягом трьох вхідних зразків. Контроль здійснюється під час калібрування; під час періодичного контролю каліброваного коефіцієнта і, отже, під час вимірювання [153].

Контроль результатів розпізнається як позитивний при виконанні умови:

$$K_1 = \frac{S_{\max} - S_{\min}}{S} * 100 \leq 12 \quad (2.8)$$

де $S_{\max}$ – максимальний квадратний пік хроматографу, мм²;

$S_{\min}$ – мінімальний квадратний пік хроматографу, мм²;

S – середнє арифметичне значення квадратного піку, мм².

Якщо отримане значення >12%, то необхідно перевірити аналіз параметрів, стан хроматографа.

$$K_1 = \frac{H_{\max} - H_{\min}}{H} * 100 \leq 12 \quad (2.9)$$

де $H_{\max}$ – максимальна висота хроматографічного піку, мм;

$H_{\min}$ – мінімальна висота хроматографічного піку, мм;

H – середнє арифметичне значення висоти піку, мм.

Якщо отримане значення >12%, необхідно перевірити справність параметра аналізу.

2.3.2 Визначення продуктів реакцій естерифікації

Для визначення кількості і якості складу лабораторних продуктів експериментів з естерифікації був обраний хроматографічний метод аналізу.

Аналіз складу рідкої реакції проводився на хроматографічному детекторі ЦВЕТ-500С з іонізацією в полум'ї.

Для аналізу суміші використовували колонку довжиною 2 м, наповнену на 3/4 довжини адсорбентом хроматином NAW DMCS з рідкою фазою ariezon-L; наноситься в кількості 10% від маси твердого носія, а на 1/3 – адсорбент хроматин NAW DMCS з рідкою фазою ПЕГ-20М містить 10% маси твердого носія [155].

Температура хроматографії становила 160°C. Витрата газу була стандартною. Кількісний розрахунок проводиться методом внутрішньої нормалізації площ піків за формулою:

$$C_i = [(S_i) / \sum K_i * S_i] * 100 \quad (2.10)$$

де: C_i = концентрація компонента;

S_i = пікова квадратна складова;

$\sum K_i \times S_i$ = сума всіх квадратних піків компонента хроматографії;

K_i = коефіцієнт.

За результатами аналізу були визначені наступні речовини: ізопропіловий спирт, бензол, вуглеводні C_5 , C_6 , C_8 . [155].

2.4. Методика розрахунку ступеня конверсії, виходу і селективності

Каталітичні реакції глибокого окиснення.



Селективність - це відношення маси цільового продукту до загальної маси отриманих продуктів. Селективність може бути розрахована шляхом перетворення реагенту А, витраченого на накопичення продукту В в зв'язку зі стехіометрією [156].



$$\Phi_{B_i}^A = \frac{n_{B_i} - n_{B_{i,0}}}{\frac{v_{B_i}}{[v_A]} * n_{A,0} \chi_A} \quad (2.13)$$

де А в даному випадку C_3H_7OH ;

В – O_2 ;

Р – CO_2 ;

S – H_2O та інші небажані сполуки.

ν = Коефіцієнти стехіометрії, що представляють a_1, b_1, r, s відповідно

$$\chi_A = \frac{n_R}{n_{A_0} \left(\frac{r}{a_1}\right)} \quad (2.14)$$

який також може бути використаний для розрахунку ступеня конверсії.

Селективність продукту по конверсії вихідного реагенту:

$$\chi_{B_i}^A = \Phi_{B_i}^A \chi_A \quad (2.15)$$

Загальний вихід основної речовини дорівнює добутку конверсії реагенту та селективності і може бути розрахований наступним чином:

$$\sum_i \chi_{B_i}^A = \sum \Phi_{B_i}^A \chi_A = \chi_A \quad (2.16)$$

Ступінь конверсії можна розрахувати за формулою;

$$\frac{\text{Кількість перетвореної речовини А}}{\text{Початкова кількість речовини А}} = \frac{\Delta N_A}{N_{A_0}} = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \quad (2.17)$$

Отже, для будь-якого ступеня конверсії можна розрахувати значення

$$N_A = N_{A_0}(1 - X_A) \quad (2.18)$$

Аналогічно, ступінь конверсії може бути розрахований для однієї реакції:

$$\xi = (\dot{n}_i)_{alcohol\ fed} + v_1 \xi \quad (2.19)$$

Етерифікація.



Вихід продукту - це відношення фактично одержаної маси продукту до теоретично можливої маси [156].

$$\eta = \frac{G_{dp}}{G_{tp}} * 100 \quad (2.21)$$

де η = вихід;

G_{dp} = маса бажаного продукту (ДПЕ);

G_{tp} = маса теоретичних продуктів (небажаних продуктів).

Селективність - це відношення маси цільового продукту до загальної маси отриманих продуктів.



$$\sum v_{Ai} A_i \rightleftharpoons \sum v_{Bi} B_i \quad (2.23)$$

Селективність можна розглядати як масове співвідношення отриманого бажаного продукту до маси перетвореного реагенту.

$$\varphi_B = \frac{G_B}{G_{AO} + G_A} \quad (2.24)$$

Φ_B = Селективність щодо бажаного продукту (ДПЕ);

G_B = молі бажаного продукту (ДПЕ);

G_{AO} = молі вихідної речовини (C_3H_7OH);

G_A = молі перетвореної речовини (C_3H_7OH).

Ефективність процесу оцінюється по ряду технологічних параметрів.

Ступінь конверсії може бути обчислена шляхом:

$$\xi = \frac{(\dot{n}_i)_{a,io} - (\dot{n}_i)_{a,fed}}{v_1} \rightarrow (\dot{n}_i)_{a,io} = (\dot{n}_i)_{a,fed} + v_1 \xi \quad (2.25)$$

де $(\dot{n}_i)_{a,io}$ = ІПС на виході з реактору;

$(\dot{n}_i)_{a,fed}$ = ІПС на вході в реактор;

v_1 = коефіцієнт стехіометрії.

В ході досліджень як для глибокого каталітичного окиснення ізопропілового спирту, так і для реакцій естерифікації був освоєний експериментальний метод, розроблена і використана експериментальна установка, проведено експерименти, розроблена методика приготування каталізатора, отриманий аналітичний контроль, отримані попередні результати, вивчено вплив параметрів на перебіг процесу, оброблені експериментальні дані, проведено аналіз отриманих результатів.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ДІЗОПРОПІЛОВОГО ЕТЕРУ З ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ В УМОВАХ ТЕХНОЛОГІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ

3.1. Обґрунтування процесу етерифікації

Етери – це органічні сполуки, які добре змішуються з бензином та іншими нафтопродуктами. До основних властивостей етерів можливо віднести наступні: легко змішується з бензином та збільшує октанове число; низький тиск парів; абсорбція водою.

Відомою функціональною властивістю етерів є процес етерифікації спиртів. Метилтретбутиловий етер отримують із метанолу, етилтретбутиловий етер – з етанолу, а діізопропіловий етер (ДІПЕ) – із ізопропілового спирту.

ДІПЕ можливо отримувати на будь-якому нафтопереробному заводі з пропіленової фракції. ДІПЕ є багатообіцяючим і перспективним замінником МТБЕ та ЕТБЕ. Він має низьку токсичність, утворюється з екологічно-безпечної сировини і має низьку вартість виробництва [29,30].

Науковою новизною роботи є каталітичне перетворення ізопропілового спирту у віброзрідженому шарі в умовах технології аерозольного нанокаталізу. В результаті дослідження була розроблена технологічна схема з використанням азеотропної суміші ізопропанол-вода в якості сировини для синтезу ДІПЕ [36].

Каталітична складова забезпечить стабільність перетворення суміші ізопропанол-вода в ДІПЕ.

При перетворенні ізопропілового спирту окрім ДІПЕ утворюється пропілен як побічний продукт. Конверсію ізопропанолу на кислотному каталізаторі можливо представити наступними реакціями [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, і 36]:





Дослідження проводилися в наступних умовах: температура 140 – 240° С, частота коливань 1,4 і 2,0 Гц, витрата сировини 0,1 мл/хв і 0,03 мл/хв. Як каталізатор використовувались цеоліт NaX та модифікований цеоліт NaX.

При аналізі літератури було виявлено, що при отриманні ДПЕ використовують пористий твердий кислотний каталізатор типу цеоліт бета, Y та пористі суміші типу ZSM-5, ZSM 35 і MCM 22-алюмосилікат. Кислий пористий каталізатор матиме пори біля $5-8 \cdot 10^9 \text{ \AA}$ та є селективним за структурою [31, 32, 33].

Етерифікація ДПЕ перебігає у широкому інтервалі за тиском, температурою і часом реакції.

При отриманні ДПЕ в умовах аерозольного нанокаталізу було виявлено, що кислотність каталізатора є основним фактором досягнення селективності за продуктом. Цей факт був доведений дослідженнями на таких каталізаторах як природний цеоліт та модифікований кислотою цеоліт. Цей цеоліт ще характеризують високим співвідношенням кремнезему до оксиду алюмінію. Модифікований каталізатор був синтезований при взаємодії природного цеоліту типу NaX з надлишком водного нітрату амонію при температурі 70-250°С [147].

Дослідження проводилися на лабораторній установці з віброзрідженим шаром каталізатора за технологією AnCVB. Опис та схема установки представлені в розділі 2, пункті 2.1.1 на рис. 2.2. Перед початком експерименту каталітична система завантажувалася в реактор згідно методики, яка описана в розділі 2, пункті 2.2.1. Каталітична система складається з суміші диспергуючого матеріалу (скляні кульки діаметром 1,0-1,2 мм) та частинок каталізатору. Результати були отримані при варіюванні наступних параметрів керування: витрата сировини, частота механохімативації, температура і тип каталізатору. При дослідженні вирішувались наступні задачі:

- пошук каталізатору в умовах віброзрідженого шару (природний й модифікований кислотний);
- вплив частоти коливань каталітичної системи на перебіг процесу;
- вплив температури на синтез ДПЕ;
- отримання кінетичних залежностей реакції синтезу ДПЕ.

3.2. Визначення параметрів процесу

Згідно результатів експериментальних досліджень у віброзрідженому шарі в умовах технології аерозольного нанокаталізу [128-136], показано, що хімічне перетворення перебігає з високою швидкістю, малий час контакту в зоні реакції. Час контакту в [142, 143] становить близько 1-5 с. Було з'ясовано, що підвищення температури синтезу збільшило селективність по ДПЕ у порівнянні з промисловими процесами [142]. При дослідженні було з'ясовано, що високий вміст кислоти в каталізаторі є необхідною умовою для синтезу ДПЕ також і в умовах аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі. Враховуючи основні принципи технології AnCVB, можливо запропонувати наступні переваги реакцій етерифікації:

- усунення внутрішньодифузійних стадій реакцій;
- постійний доступ реагентів до каталітично активної поверхні;
- міцність і термостійкість каталізатора;
- використання простої каталітичної системи;
- створення оптимальної квазіструктури каталізатора в зоні реакції;
- постійна механохімактивація каталізатора *in situ* призводить до змін властивостей його поверхні: адсорбція, електропровідність, поверхнева енергія, електромагнітний вплив, робота виходу електрона і т.д.;
- збільшення швидкості реакції у перерахунку на масу каталізатора в 10^4 - 10^5 разів, ніж швидкість реакції у процесі з використанням каталізаторів на носії;
- регенерація поверхні каталізатора можлива шляхом її механічної обробки безпосередньо в реакторі;

- зменшення кількості каталізатора в 10^5 - 10^6 разів (концентрація каталізатора до 4-10 г/м³ реакційного об'єму) [144, 146].

Згідно результатів дослідження синтез ДПЕ на цеоліті NaX показав, що незалежно від зміни основних параметрів керування процесом в умовах технології аерозольного нанокаталізу (частота вібрації, температура, витрата сировини) процес перебігає дуже повільно.

В роботі наведені результати синтезу ДПЕ при використанні цеоліту NaX і модифікованого цеоліту NaX та розглянутий вплив основних параметрів керування процесом.

3.3. Термодинамічне обґрунтування параметрів досліджень

Для опису впливу термодинамічних параметрів синтезу ДПЕ можливо припустити наступні реакції перебігу:



Розрахунок константи рівноваги (K) проводимо за класичним методом Тьомкіна-Шварцмана:

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} - T(\Delta aM_o + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta'_cM - 2)\Delta H^o_{298} - \text{стандартний тепловий ефект} \quad (3.13)$$

ДПЕ і ізопропіловий спирт є не найпоширенніми речовинами, тому термодинамічні властивості реакцій будемо визначати коректуючим методом поправок. Для цього необхідно знати структуру речовин і молекул.

Методика розрахунку наведена далі. Структуру речовин та молекул знаходимо в [153].

Обираємо основну речовину з мінімальною кількістю заміни молекул водню для отримання структурної формули вихідної речовини та продукту. Згідно таблиці 3.1. для основної речовини знаходимо S°_{298} , коефіцієнти a , b і c для розрахунку $C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^{-6} \cdot T^2$.

Таблиця 3.1.

Термодинамічні властивості речовин

Речовина	$\Delta H^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$S^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Коефіцієнти для рівняння $C_p = f(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
метан	-17,9	44,5	3,42	17,85	-4,16
циклопентан	-18,5	70,0	2,62	82,67	-24,72
бензол	19,8	64,3	0,23	77,83	-27,16
нафталін	36,3	80,4	3,15	109,4	-34,79
метиламін	-6,7	57,7	4,02	30,72	-8,7
диметиламін	-6,6	65,3	3,92	48,31	-14,09
триметиламін	-10,9	...	3,93	65,85	-19,48
диметиловий етер	-46,0	63,7	6,42	39,64	-11,45
формагід	-49,5	59,5	6,51	25,18	-7,47

Послідовно замінюємо атом водню в обраній основній речовині на групу $-CH_3$ будуючи структуру потрібної речовини. При цьому пам'ятати, що при заміні на атоми галогенів, спиртових, кислотних та інших функціональних груп

використовують заміну двох груп $-CH_3$. На кожну заміну групу $-CH_3$ вносять поправки ΔH_{298}^0 , взятих з таблиць 3.1 і 3.2.

Таблиця 3.2.

Поправки на первинне заміщення водню групами $-CH_3$

Речовина	$\Delta(\Delta H_{298}^0)$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS_{298}^0 , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Коефіцієнти для рівняння $C_p=f(T)$		
			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
метан	-2,2	10,4	-2,04	24,0	-9,67
циклопентан:					
Збільшення кільця:	-9,3	0,7	-1,04	19,3	-5,79
перше заміщення	-5,2	11,5	-0,07	18,57	-5,77
друге заміщення					
орто	-12,2	...	-0,24	46,56	-5,05
мета	-8,4				
пара	-7,1				
Третє заміщення	-7,0	...	...	...	...
бензол і нафталін:					
перше заміщення	-4,5	12,0	0,36	17,65	-5,88
друге заміщення					
орто	-6,3	8,1	5,2	6,02	1,18
мета	-6,5	9,2	1,72	14,18	-3,76
пара	-8,0	7,8	1,28	14,57	-3,98
третє заміщення	-	8,0	0,57	16,52	-5,19
метиламін	-5,7	...	...	...	...
диметиламін	-6,3	...	-0,1	17,52	-5,35
триметиламін	-4,1	...	...	...	...
формагід	-9,0	...	6,11	-1,75	4,75

При введенні поправок розрізняють первинні і вторинні заміщення атомів водню групами $-CH_3$. Під первинним заміщенням мається на увазі введення однієї групи $-CH_3$ замість атома водню при атомі вуглецю основної речовини. Наприклад, в молекулі CH_4 , CH_3NH_2 , $HCONH_2$ можна зробити тільки по одному первинному заміщенню, в $(CH_3)_2NH$ – два заміщення, в $(CH_3)_3NH_2$ – три заміщення. Первинне заміщення атома водню групою $-CH_3$ в циклопентані, бензолі і нафталіні нерівноцінні. Кожному заміщенню приписана певна поправка вказана в табл. 3.2. Для диметилового етеру поправка на первинне заміщення атома водню групою $-CH_3$ не передбачена. Введення навіть однієї групи $-CH_3$ в диметиловий етер вважається вторинним заміщенням (табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

Поправки на вторинне заміщення водню групами $-CH_3$

Типові числа		$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, <i>ккал</i> <i>моль</i>	ΔS°_{298} , <i>кал</i> <i>моль · град</i>	Коефіцієнти для рівняння $C_p=f(T)$		
A	B			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
1	1	-4,5	9,8	-0,97	22,86	-8,75
1	2	-5,2	9,2	1,11	18,47	-6,85
1	3	-5,5	9,5	1,0	19,88	-8,03
1	4	-5,0	11,0	1,39	17,12	-5,88
1	5	-6,1	10,0	0,1	17,18	-5,2
2	1	-6,6	5,8	1,89	17,6	-6,21
2	2	-6,8	7,0	1,52	19,95	-8,57
2	3	-6,8	6,3	1,01	19,69	-7,83
2	4	-5,1	6,0	2,52	16,11	-5,88
2	5	-5,8	2,7	0,01	17,42	-5,33
3	1	-8,1	2,7	-0,96	27,47	-12,38
3	2	-8,0	4,8	-1,19	28,77	-12,71
3	3	-6,9	5,8	-3,27	30,96	-14,06
3	4	-5,7	1,7	-0,14	24,57	-10,27
3	5	-9,2	1,3	0,42	16,2	-4,68
заміна водню в складних або простих етерах		7,0	14,4	0,01	17,58	-5,33
заміна водню в кислоті з утворенням складного етеру		-9,5	16,7	0,44	16,63	-4,95

Заміна атома водню другою групою $-CH_3$ у одного і того ж атома вуглецю називають вторинним заміщенням. Для визначення відповідних поправок необхідно знати «типові числа» атома вуглецю, у якого відбувається заміщення (атом А), і сусіднього з ним атома вуглецю (атом В). При декількох сусідніх атомах вуглецю у атома А, поправки беруть для максимального типового числа. У табл 3.4. показані типові числа за типом зв'язку атома вуглецю з іншими атомами вуглецю.

Таблиця 3.4.

Визначення типового числа атома вуглецю

група	$-CH_3$	$=CH_2$	$\equiv CH$	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	С в бензольному або нафталіновому кільці
типове число	1	2	3	4	5

Для простих і складних естерів типове число атома приймають рівним нулю. Після побудови вуглецевого скелета вводять заміни простих зв'язків складними і вводять відповідні поправки (табл. 3.5). Введення поправок йде за типовими числами атомів, між якими необхідна заміна.

Таблиця 3.5.

Поправки на заміщення простих зв'язків складними

Тип зв'язку між атомами вуглецю А і В (типові числа)	$\Delta(\Delta H_{298}^0),$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S_{298}^0,$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Коефіцієнти для рівняння $C_p=f(T)$		
			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6
1=1	32,8	-2,1	1,33	-12,69	4,77
1=2	30,0	0,8	1,56	-14,87	5,57
1=3	28,2	2,2	0,63	-23,65	13,10
2=2	28,0	-0,9	0,40	-18,87	9,89
2=2 цис-положення	28,4	-0,6	0,40	-18,87	9,89
2=2 транс положення	27,5	-1,2	0,40	-18,87	9,89
2=3	26,7	-1,6	0,63	-23,65	13,10
3=3	25,5	...	-4,63	-17,84	11,88

Продовження табл. 3.5.

1	2	3	4	5	6
додаткова поправка на кожну пару сполучених зв'язків	-3,8	-10,4	0	0	0
1≡1	74,4	-6,8	5,58	-31,19	11,19
1≡2	69,1	-7,8	6,42	-36,41	14,53
2≡2	65,1	-6,3	4,66	-36,10	15,28
поправка на подвійний зв'язок, суміжний з аром. кільцем	-5,1	-4,3	0	0	0

При заміні одної або декількох груп $-CH_3$ іншими групами атомів і вводимо відповідні поправки (табл. 3.6).

Таблиця 3.6.

Поправки на групи атомів, що заміщують групу $-CH_3$

Група	$\Delta(\Delta H^\circ_{298}),$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S^\circ_{298},$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Коефіцієнти для рівняння $C_p=f(T)$		
			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6
-Br	10,0	3,0*	2,81	-19,41	6,33
-CN	39,0	4,0	3,64	-13,92	4,53
-COOH	-87,0	15,4	8,50	-15,07	7,94
-C ₆ H ₅	32,3	21,7	0,79	53,63	-19,21
-Cl	0 для першого атому Cl біля атому C	0*	2,19	-18,85	6,25
	4,5 для всіх наступних				
-F	-35,0	-1,0*	2,24	-23,61	11,79
-J	24,8	5,0*	2,73	-17,37	4,09
-NH ₂	12,3	-4,8	1,26	-7,32	2,23
-NO ₂	1,2	2,0	6,3	-19,53	10,36
=O (альдегід)	-12,9	-12,3	3,61	-55,72	22,72
O (кетон)	-13,2	-2,4	5,02	-66,08	30,21

Продовження табл. 3.6.

1	2	3	4	5	6
–ОН (аліфатичні і ароматичні в мета- і пара- положенні)	-32,7	2,6	3,17	-14,86	5,59
–ОН (ароматичні в орто- положенні)	-47,7	...	...	...	...
–SH	15,8	5,2	4,07	-24,96	12,37

За цією методикою було визначено термодинамічні дані для молекули ДПЕ
: $H_3C - \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - O - \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$.

Таблиця 3.7.

Термодинамічні дані для ДПЕ методом поправок

Заміщення	Речовина	ΔH_{298}° , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	S_{298}° , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	a	b*10 ³	c*10 ⁶
Базова речовина	ДМЕ $H_3C - O - CH_3$	-46	63,7	6,42	39,64	-11,45
вторинне	–CH ₃ A=1, B=1	-4,5	9,8	-0,97	22,86	-8,75
вторинне	–CH ₃ A=2, B=1	-6,6	5,8	1,89	17,6	-6,21
вторинне	–CH ₃ A=1, B=1	-4,5	9,8	-0,97	22,86	-8,75
вторинне	–CH ₃ A=2, B=1	-6,6	5,8	1,89	17,6	-6,21
		-68,2	94,9	8,26	120,56	-41,37
		$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$		
		-285,76	397,63	34,61	505,15	-173,34

Термодинамічні дані всіх інших речовин, які приймають участь в синтезі ДПЕ за реакціями 3.6. – 3.12, представлені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8.

Термодинамічні дані речовин для реакцій 3.6. – 3.12.

№	Речовина	ΔH^o_{298} , КДж/моль	ΔS^o_{298} , Дж/(моль*град)	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$
1	C_3H_7OH	275.4	306.3	5	55	5	0
2	H_2O	-241.8	188.74	30	10.71	0	0.33
3	C_3H_6	20.41	226.9	3.305	235.86	117.6	0
4	$C_3H_7OC_3H_7$	-285.76	397.63	34.61	505.15	-173.34	0
5	CO_2	-393.51	213.6	44.14	9.04	-	-8.53
6	O_2	0	205.03	31.46	3.39		-3.77

Тепловий ефект реакцій, розрахований за термодинамічними характеристиками для реакцій 3.6-3.12, представлений в таблицях 3.9-3.11.

Таблиця 3.9.

Термодинамічні дані речовин за реакціями 3.6. – 3.12

№	Реакція	ΔH^o_{298} , КДж/моль	ΔS^o_{298} , Дж/(моль*град)	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$
1	3.6	7.92	-26.21	18.77	-49.38	21.08	0.33
2	3.7	46.35	109.35	10.39	-36.05	214.81	0.33
3	3.8	-38.4	-135.6	8.4	-13.3	-193.7	0.0
4	3.9	-84.78	-244.91	-2	22.72	-408.54	-0.33
5	3.10	-3852.68	-98.63	110.95	-392.77	-235.2	-6.74
6	3.11	-3759.98	333.67	175.86	-455.83	194.42	-14.61
7	3.12	-3767.9	359.88	157.09	-406.45	173.34	-14.94

Значення інтегралів Тьомкіна-Шварцмана в інтервалі температур 300-1000К представлені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10.

Інтегралі Тьомкіна-Шварцмана для розрахунку термодинамічних характеристик

№	T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
1	300	0	0	0	0
2	400	0.0392	0.0130	0.0043	0.0364
3	500	0.1133	0.0407	0.0149	0.0916
4	600	0.1962	0.0759	0.0303	0.1423
5	700	0.2794	0.1153	0.0498	0.1853
6	800	0.3597	0.1574	0.0733	0.2213
7	900	0.4361	0.2012	0.1004	0.2521
8	1000	0.5088	0.2463	0.1310	0.2783
9	1100	0.5765	0.2922	0.1652	0.2988

Енергія Гіббса, константа рівноваги і логарифм константи рівноваги при атмосферному тиску при різних температурах (табл. 3.11).

Таблиця 3.11.

Енергія Гіббса, константа рівноваги і логарифм константи рівноваги при атмосферному тиску

№	T, K	ΔG^o_{298} , КДж/моль	K	$\ln K$
Реакція 3.7				
1	300	-529592	1.81E+92	212.4
2	400	-542164	6.86E+70	163.1
3	500	-557816	2.02E+58	134.3
4	600	-576525	1.65E+50	115.6
5	700	-598294	4.66E+44	102.9
6	800	-623191	5.14E+40	93.7
7	900	-651244	6.56E+37	87.1
8	1000	-682558	4.69E+35	82.1
9	1100	-717158	1.18E+34	78.5

За вищеписаною методикою було визначено термодинамічні дані для молекули ІПС : $H_3C - \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - O - H$.

Таблиця 3.12.

Вихідні дані для визначення термодинамічних характеристик речовин
методом поправок

Заміщення	Склад	ΔH_{298}° , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	S_{298}° , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	a	b*10 ³	c*10 ⁶
Базова речовина	метан	-17.9	44.5	3.42	17.85	-4.16
Первинне	-CH ₃	-2.2	10.4	-2,04	24	-9.67
Вторинне	-CH ₃ A=1, B=1	-4.5	9.8	-0.97	22.86	-8.75
Вторинне	-CH ₃ A=2, B=1	-6.6	5.8	1.89	17.6	-6.21
Заміщення	-CH ₃ c OH	-32,7	2,6	3,17	-14,86	5,59
		-63.9	73.1	5.47	67.45	-23.2
		$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$		
		-267.74	306.29	22.92	282.62	-97.21

Таблиця 3.13.

Обчислення енергії Гіббса та константи рівноваги

№	T	$\Delta G,$				$\ln K$			
		реакції 3.6 – 3.9 відповідно							
		3.6	3.7	3.8	3.9	3.6	3.7	3.8	3.9
1	300	15783	13545	2238	-11307	-6.3	-5.4	-0.9	4.5
2	400	18325	2260	16065	13805	-5.5	-0.7	-4.8	-4.2
3	500	20794	-9795	30590	40385	-5.0	2.4	-7.4	-9.7
4	600	23274	-22774	46048	68822	-4.7	4.6	-9.2	-13.8
5	700	25804	-36848	62651	99499	-4.4	6.3	-10.8	-17.1
6	800	28410	-52234	80644	132878	-4.3	7.9	-12.1	-20.0
7	900	31104	-69098	100202	169300	-4.2	9.2	-13.4	-22.6
8	1000	33889	-87637	121526	209162	-4.1	10.5	-14.6	-25.2
9	1100	36781	-108077	144858	252935	-4.0	11.8	-15.8	-27.7

Таблиця 3.14.

Обчислення енергії Гіббса та константи рівноваги

№	T	$\Delta G,$			$\ln K$		
		реакції 3.10 – 3.12 відповідно					
		3.10	3.11	3.12	3.10	3.11	3.12
1	2	3	4	5	6	7	8
1	300	-3823091	-3860081	-3875864	-	-	-
2	400	3812423	3893957	3912282	-	-	-
3	500	3799597	3928281	3949075	-	-	-
4	600	3783825	3962413	3985687	-	-	-
5	700	3764565	3996036	4021840	647.2	687.0	691.4
6	800	3741260	4028938	4057348	562.8	606.0	610.3
7	900	3713555	4061018	4092122	496.5	543.0	547.1
8	1000	3681075	4092260	4126148	443.0	492.5	496.5
9	1100	3643346	4122554	4159334	398.6	451.0	455.0

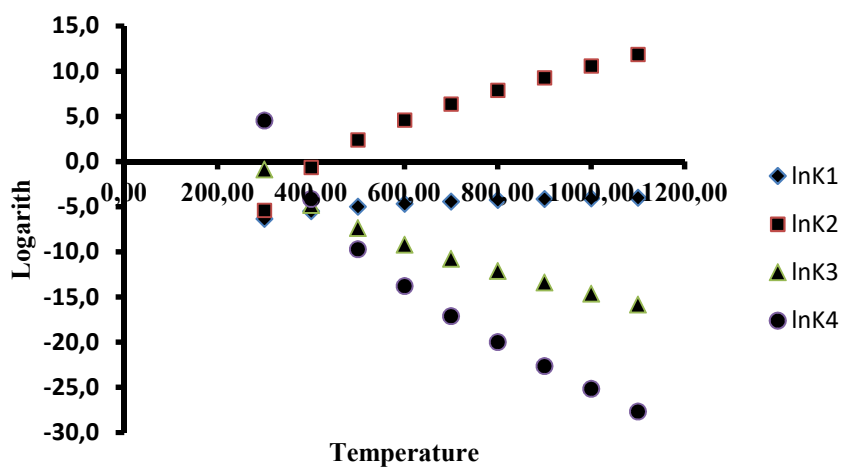


Рис. 3.1. Залежність констант рівноваги реакцій від температури для реакцій 3.6. – 3.9.

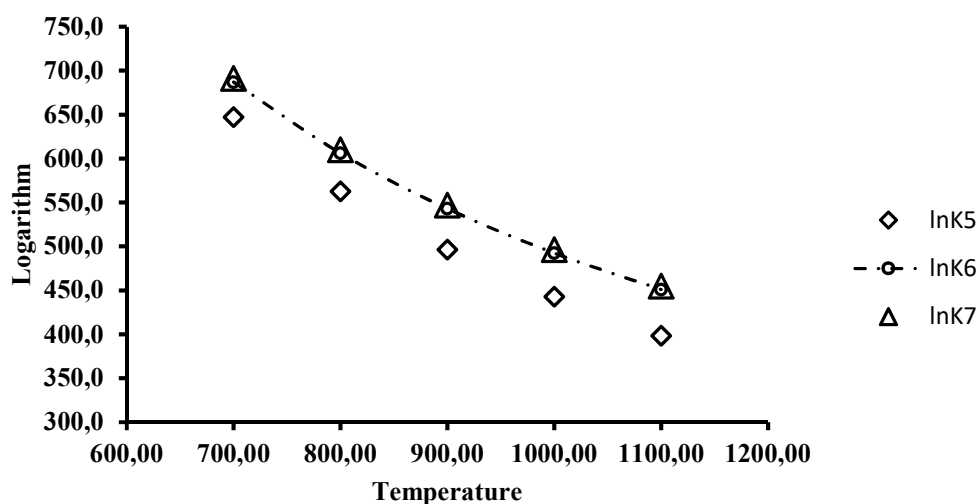


Рис. 3.2. Залежність констант рівноваги реакцій від температури для реакцій 3.10.-3.12.

3.4. Результати дослідження процесу етерифікації в умовах аерозольного нанокаталізу

У першій серії досліджень задача була дослідити перебіг процесу отримання ДПЕ на цеоліті NaX. Результати досліджень наведені в таблицях 3.15 – 3.16.

Таблиця 3.15.

Результати досліджень процесу етерифікації на цеоліті NaX з частотою МХА 1,4 Гц

T, °C	Витрата ППС, мл/хв	Ступінь конверсії ППС, %	Селективність в ДПЕ, %	Швидкість, ГПС/(Г _{кат} *Год)	Швидкість, ГДПЕ/(Г _{кат} *Год)
140	0,03	0.15	0	-	0
160	0,03	0.15	0	-	0
180	0,03	0.2	0	-	0
200	0,03	0.311	0	4400	0
220	0,03	0.3275	0	-	0
240	0,03	0.4285	0	-	0
140	0,1	0.15	0	-	0
160	0,1	0.15	0	-	0
180	0,1	0.2	0	-	0
200	0,1	0.3	0	14148	0
220	0,1	0.305	0	-	0
240	0,1	0.4	0	-	0

Таблиця 3.16.

Результати досліджень процесу естерифікації на цеоліті NaX з частотою
МХА 2,0 Гц

Т, °С	Витрата ІПС, мл/хв	Ступінь конверсії ІПС, %	Селективність в ДІПЕ, %	Швидкість, $\Gamma_{\text{ІПС}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ГОД})$	Швидкість, $\Gamma_{\text{ДІПЕ}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ГОД})$
140	0,03	0.15	0	-	0
160	0,03	0.19	0	-	0
180	0,03	0.14	0	-	0
200	0,03	0.245	0	3466	0
220	0,03	0.28	0	-	0
240	0,03	0.34	0	-	0
140	0,1	0.24	0	-	0
160	0,1	0.185	0	-	0
180	0,1	0.185	0	-	0
200	0,1	0.18	0	8489	0
220	0,1	0.205	0	-	0
240	0,1	0.19	0	-	0

Згідно результатів досліджень з табл. 3.15 – 3.16 бачимо, що варіювання параметрами процесу (витрата ІПС, температура, частота МХА) не призводять до селективного виходу ДІПЕ. Можливо припустити, що причиною може бути недостатня активність частинок катализатора або хімічне перетворення перебігає за реакцією з отриманням іншого продукту (в роботі аналізувався тільки ДІПЕ). Таким чином, з'ясувалось, що для отримання селективного виходу по ДІПЕ, необхідно збільшити кислотність цеолітного катализатора. Було вирішено для дослідження синтезу ДІПЕ використовувати модифікований катализатор цеоліт NaX (підкислений NH_4NO_3). Модифікація цеоліту пов'язана з підвищенням його кислотності. Методика модифікації цеоліту NaX описана в Розділі 2.

У другій серії досліджень задача була дослідити перебіг процесу отримання ДІПЕ на модифікованому цеоліті NaX. Результати досліджень наведені в таблицях 3.17 – 3.18.

Залежність впливу температури на селективність та швидкість реакції по ДІПЕ при частоті коливань 1,4 Гц показана на рис. 3.3.-3.4. Залежність впливу температури на селективність та швидкість реакції по ДІПЕ при частоті коливань

2 Гц показана на рис. 3.5.-3.6. Представлений модифікований NaX та розглянуто вплив концентрації ІПС в реакційному обсязі (витрата ІПС).

Таблиця 3.17.

Результати досліджень процесу етерифікації на модифікованому цеоліті
NaX з частотою МХА 1,4 Гц

Т, °C	Витрата ІПС, мл/хв	Ступінь конверсії ІПС, %	Селективність в ДПЕ, %	Швидкість, $\Gamma_{\text{ІПС}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ГОД})$	Швидкість, $\Gamma_{\text{ДПЕ}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ГОД})$
140	0,03	0.15	0	-	-
160	0,03	0.19	0	2688	0
180	0,03	0.376	70.394	5320	3745
200	0,03	0.468	70.023	6621	4635
220	0,03	0.51	74.936	7215	5404
240	0,03	0.4	37.007	5659	2094
140	0,1	0.2	0	-	-
160	0,1	0.185	0	8725	0
180	0,1	0.335	64.01	15799	10111
200	0,1	0.425	51.682	20043	10362
220	0,1	0.47	59.859	22165	13277
240	0,1	0.35	23.387	16506	3862

Таблиця 3.18.

Результати досліджень процесу етерифікації на модифікованому цеоліті
NaX з частотою МХА 2,0 Гц і швидкістю 0,03 мл / хв.

Т, °C	Витрата ІПС, мл/хв	Ступінь конверсії ІПС, %	Селективність в ДПЕ, %	Швидкість, $\Gamma_{\text{ІПС}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ГОД})$	Швидкість, $\Gamma_{\text{ДПЕ}}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ГОД})$
140	0,03	0.15	X	X	X
160	0,03	0.19	0,0	2688	0
180	0,03	0.41	68,7	5801	3985
200	0,03	0.594	73	8404	6135
220	0,03	0.645	78,1	9125	7127
240	0,03	0.45	18,3	6367	1165
140	0,1	0.145	X	X	X
160	0,1	0.185	0,0	8725	0
180	0,1	0.385	60,6	18157	11003
200	0,1	0.5435	73,9	25655	18959
220	0,1	0.5875	68,58	27730	19017
240	0,1	0.5	10,9	23580	2570

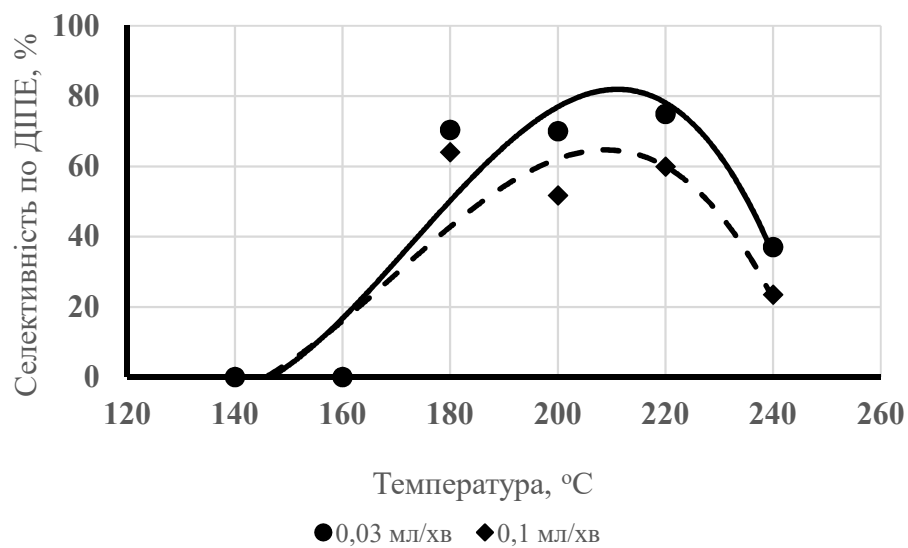


Рис. 3.3. Вплив температури процесу на отримання селективного виходу ДПЕ

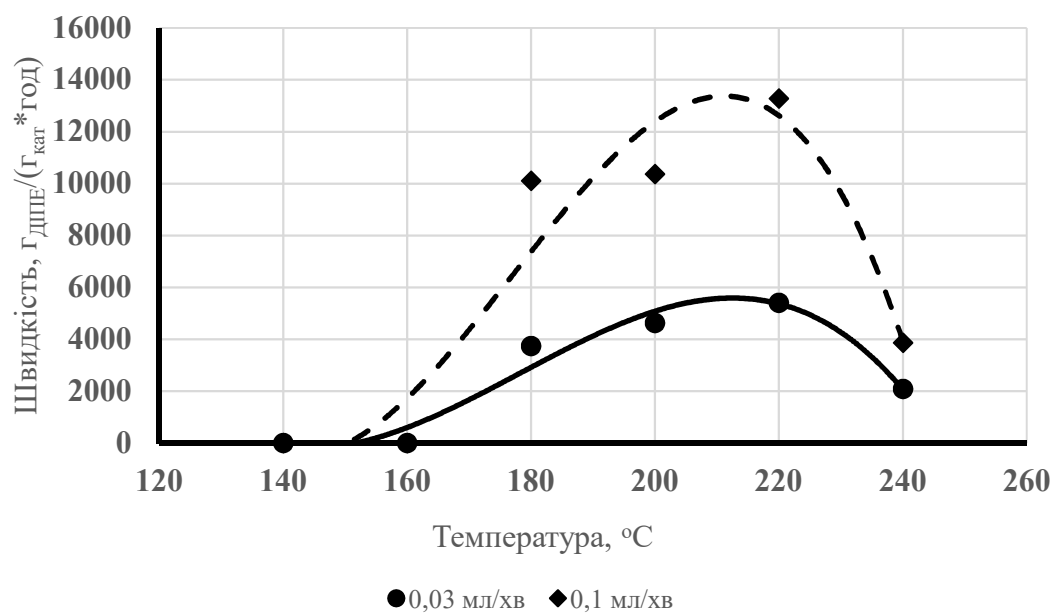


Рис. 3.4. Вплив температури на швидкість реакції по ДПЕ

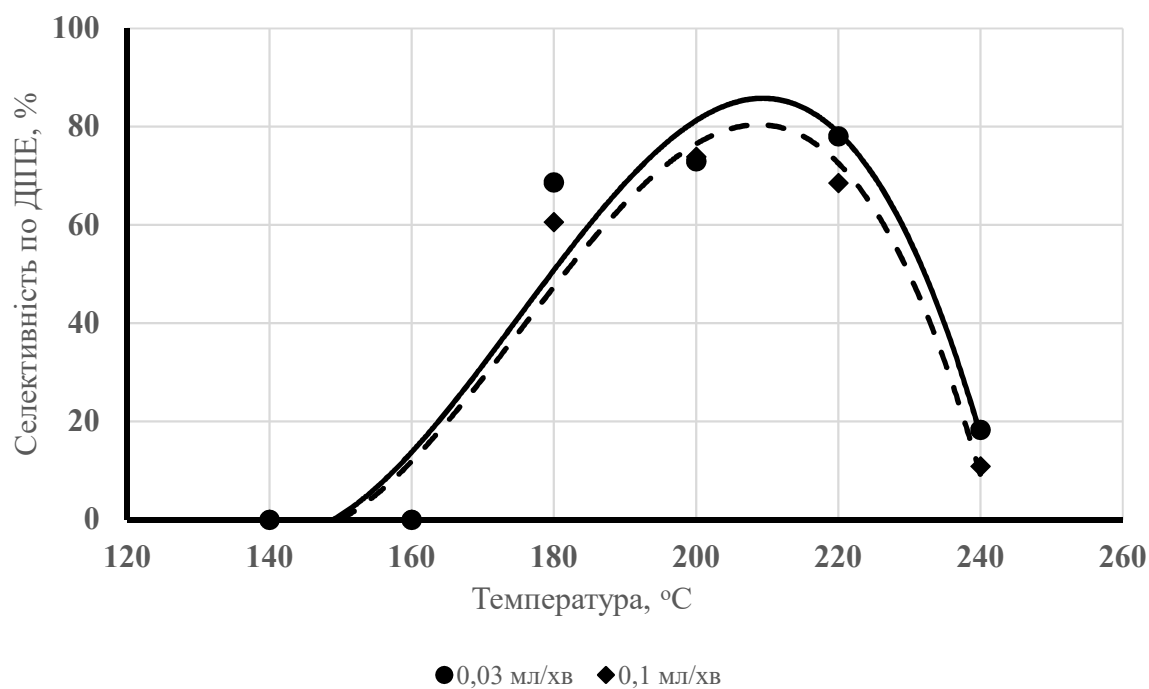


Рис. 3.5. Вплив температури процесу на отримання селективного виходу ДПЕ

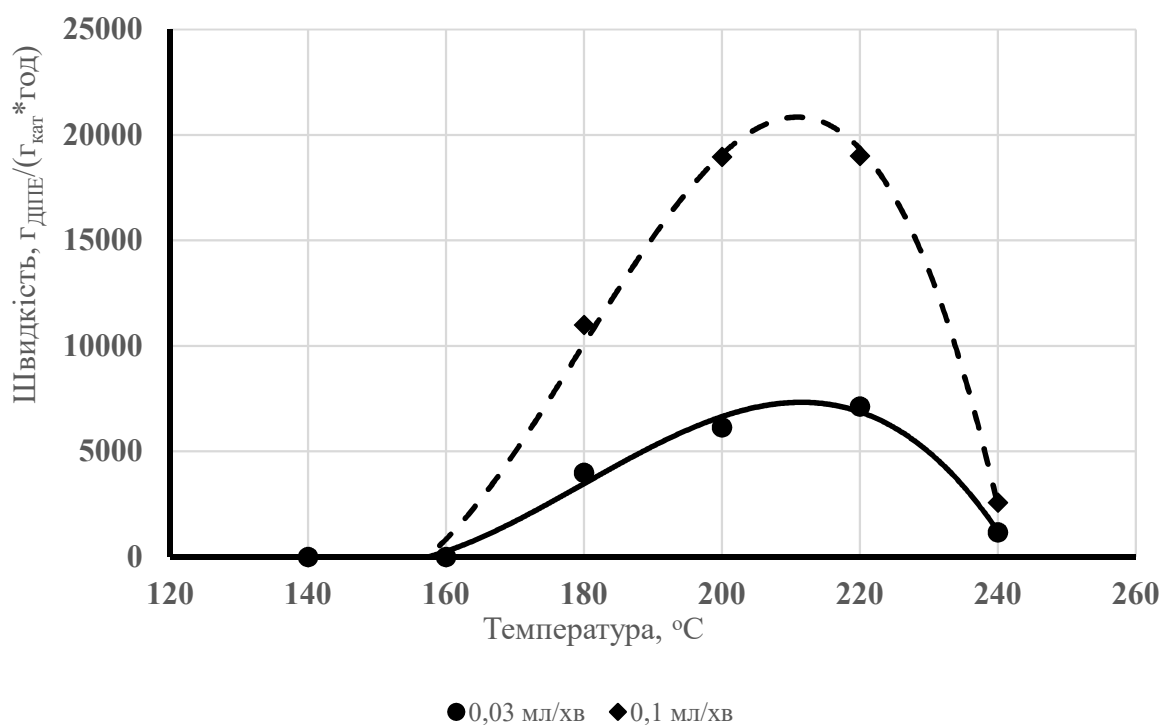


Рис. 3.6. Вплив температури на швидкість реакції по ДПЕ

Результатами досліджень, наведеними у таблицях 3.17 – 3.18, показана важлива роль кислотності каталізатору. З'ясувалось, що для селективного синтезу

ДПЕ у промисловості необхідна стадія підготовки каталізатора. Підготовка полягає в підкислюванні існуючого цеолітного каталізатора розчином NH_4NO_3 .

Вплив температури на селективність та швидкість реакції по ДПЕ, згідно рис. 3.3 – 3.6, показує оптимальний вихід ДПЕ при 200-220°C.

Дослідження показали, що при збільшенні витрати ІПС в 3 рази швидкість реакції по ДПЕ збільшується в 2-3 рази.

Розглянуто вплив температури на селективний вихід ДПЕ за допомогою емпіричних рівнянь:

при частоті коливань 1,4 Гц і витраті ІПС 0,03 мл/хв

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = 0,00029 \cdot T^3 - 0,212 \cdot T^2 + 50,08 \cdot T - 3761 \quad (3.13)$$

при частоті коливань 1,4 Гц і витраті ІПС 0,1 мл/хв

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = 0,0003 \cdot T^3 - 0,2297 \cdot T^2 + 52,16 \cdot T - 3810 \quad (3.14)$$

при частоті коливань 2 Гц і витраті ІПС 0,03 мл/хв

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = -5 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0,042 \cdot T^2 + 17,91 \cdot T - 1751 \quad (3.15)$$

при частоті коливань 2 Гц і витраті ІПС 0,1 мл/хв

$$\Phi_{\text{ІПС}}^{\text{ДПЕ}} = -5 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 0,014 \cdot T^2 + 12,31 \cdot T - 1378 \quad (3.16)$$

Також в результаті досліджень було з'ясовано, що для отримання селективного виходу ДПЕ в умовах технології аерозольного нанокаталізу, основними є наступні параметри керування:

- час перебування реагенту в реакторі;
- частота коливань;
- кислотність каталізатора;
- температура.

Час перебування або швидкість потоку дозволяє молекулам реагенту ефективно досягати й взаємодіяти з поверхнею активованого нанокаталізатора. Було також визначено, що за умов технології аерозольного нанокаталізу, чим довше час перебування реагенту в реакторі, тим більше ступінь перетворення

сировини в ДПЕ. Висока каталітична активність каталізатора обумовлена високим імпульсом енергії у віброзрідженому шарі. Це призводить до утворення постійно активованих частинок каталізатора. Відзначено, що взаємодія реагентів відбувається на поверхні механохімічно-активованого каталізатора. За оптимальних умов на поверхні каталізатора утворюються дефекти структури, і змінюються електронні властивості поверхні, що й призводить до її активації. В технології аерозольного нанокаталізу каталітична система постійно рухається, за допомогою механохімічної активації. Це дозволяє частинкам каталізатору досягати нанорозмірів й постійно активуватись [136].

Таким чином, частота коливань забезпечує високу активність каталізатора, пов'язану із синтезом наночастинок та появою дефектів структури каталізатора [138]. Як відомо, частинки нанорозмірів мають високу питому поверхню для перебігу хімічних перетворень. Крім того, висока частота вібрації дозволила системі завжди підтримувати рідку фазу, що є важливим критерієм синтезу ДПЕ.

В результаті реакції протонування створюється достатня кількість кислотних центрів на модифікованому цеоліті NaX [147], які складають активність у модифікованому цеоліті. В результаті можливо припустити, що механізм дегідратації ізопропілового спирту до ДПЕ пов'язаний як з кислотними, так і з основними центрами, при цьому оптимальною температурою для отримання ДПЕ вважаємо 220°C. При збільшенні температури даний каталізатор активує процес дегідратації до синтезу іншого продукту – пропілену.

3.5. Висновки до розділу 3

1. Проведено розрахунки термодинамічних характеристик речовин та констант рівноваги основних та побічних реакцій, що відбуваються в процесі синтезу ДПЕ через міжмолекулярну дегідратацію ІПС. Визначено інтервали температур, перспективні для проведення експериментальних досліджень.

2. Показана важлива роль кислотності каталізатору в процесі міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ. З'ясувалось, що для селективного

синтезу ДПЕ необхідна стадія підготовки каталізатора. Підготовка полягає в підкислюванні існуючого цеолітного каталізатора розчином NH_4NO_3 .

3. Вплив температури на селективність та швидкість реакції по ДПЕ є таким, що оптимальний вихід ДПЕ досягається при $200\text{-}220^\circ\text{C}$.

4. При збільшенні витрати ІПС в 3 рази швидкість реакції по ДПЕ збільшується в 2-3 рази, що опосередковано вказує на перший порядок реакції.

5. Частота коливань забезпечує високу активність каталізатора, пов'язану із синтезом наночастинок та появою дефектів структури каталізатора.

6. Для всіх досліджених частот коливань каталітичної системи і витрат сировини спостерігаються екстремальні залежності, тобто існує температура, за якої селективність утворення ДПЕ максимальна. Усі екстремуми селективності попадають в інтервал температур $190\text{-}200^\circ\text{C}$.

7. Визначені оптимальні параметри технології міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ: для реалізації процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС у дослідженому діапазоні це: температура 220°C , частота коливань каталітичної системи 1,4 Гц, за яких досягається максимальна селективність 78,1%, у той час як в технології з використанням гетерогенного каталізу селективність складає 66,4%;

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ ІПС В УМОВАХ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ

Каталітичне згоряння, також відоме як «глибоке каталітичне окиснення», включає використання каталізатора для прискорення процесу згоряння при одночасному зниженні температурних діапазонів роботи; в результаті поліпшуються побічні продукти і більш ефективна економія палива. Це створює зменшення енергії активації, що є необхідністю для ініціювання хімічної реакції. O_2 вважається джерелом такої енергії активації. Каталітичне згоряння використовує спирти, вуглеводні та інші хімічні речовини як реагент, який взаємодіє з повітрям. Комерціалізація каталітичного спалювання ще не досягла свого піку, в зв'язку з високими технічними вимогами, яких необхідно дотримуватися. До них відносяться [79]:

- робота при низьких і помірних температурах;
- наявність хороших каталітичних носіїв, які повинні мати значну площу поверхні для прикріплення каталітичного матеріалу;
- наявність високоактивного каталітичного компонента, який може починати каталітичну активність в невеликих кількостях, оскільки такі каталізатори дорогі;
- висока селективність для завершення процесу згоряння.



Реакції горіння завжди екзотермічні. Каталітичні реакції згоряння включають використання каталізатора для прискорення процесу окиснення, в результаті чого поліпшуються побічні продукти і досягається більш надійна і ефективна економія палива. Каталітичне згоряння дозволяє знизити енергію активації, необхідну для ініціювання хімічної реакції. В ідеальних умовах кисень повинен згорати разом з вуглеводнями для перетворення всього гідрогену в H_2O і карбону в CO_2 . При неповному згорянні утворюються CO , H_2O , N_2 і NO_x , що

призводить до зниження витрати палива, оскільки не всі паливо переробляється для виробництва енергії.

Каталітичне спалювання з використанням технології аерозольного нанокаталізу спрямоване на спалювання, знижуючи потребу кисню для хімічної реакції. При менших потребах у повітрі відбувається більш правильне хімічне згоряння і виробляється більше енергії, що дозволяє краще спалювати вуглеводень. Повне згорання вказує на загальну продуктивність обладнання у вигляді камери згоряння, а також загальну ефективність двигуна, що створює середовище для повного зменшення забруднення і корозії.

В даний час застосування сучасних технологій спалювання в промисловості визначається або унікальними показниками продуктів реакції, або різким зниженням собівартості продукції. Особливо складно створити конкурентоспроможну технологію, яка повністю схильна до повного процесу згоряння. Досягнення такого повного процесу згоряння вимагає великих фінансових витрат. Крім того, виникають проблеми, коли мова йде про термін служби, який становить не більше 15-20 років, інвестори постійно шукають шляхи вкладення коштів у модернізацію виробничих технологій.

У промисловості каталітичне згоряння зазвичай включає пристрій безполуменового каталітичного згоряння, який складається з камери згоряння, що має вхід для вуглеводневого палива, в камері між входом і виходом міститься каталітична маса (зазвичай в формі платини). Нижчі спирти зазвичай є кращими, оскільки вони згорають миттєво, в той час як маса каталізатора завжди в надлишку. У більшості випадків обладнання для каталітичного спалювання використовує теплообмінник для систем «рідина-газова фаза» [28,29,30].

Також цікаво, що в промисловості при каталітичному згорянні використовувався спирт як паливо, але спирт вводився через теплопровідну пористу форсунку в каталітичний пальник, який складався з плазмової порожнини, а сусідня пориста каталітична порожнина містила пар палива і повітря, що вводяться окремо. і це призвело до взаємної дифузії за різними шляхами до

каталізатора для досягнення ефективного стійкого і повного окиснення вуглеводневих палив [35].

Однак відмінною рисою реакторів аерозольного нанокаталізу є комбінація подрібнювального апарата і хімічного реактора. Щоб реалізувати будь-який процес в умовах AnC, має бути наявність подрібнювально-активуючого пристрою, який може забезпечити механохімічну активацію, достатню для ефективних хімічних перетворень. Реактори AnC були представлені в декількох джерелах [140,141].

Спалювання спиртового палива за технологією аерозольного нанокаталізу забезпечує спрощення апарату і створює середовище для повного перебігу процесів згоряння.

4.1. Вплив частоти МХА на склад продуктів окиснення ІПС

На установці було проведено кілька експериментів. Одержані дані наведені в табл. 4.1. Були змінені наступні параметри: частота коливань реактора (від 3,0 Гц до 6,5 Гц), температура окиснення (від 400 до 560°C). Вплив таких параметрів, як: а) температура, б) частоти, в) маса каталізатора (використовувався Fe_2O_3), г) порожній реактор, е) реактор, який містить лише інертний матеріал, досліджувався окремо після аналізу доступної літератури. Суть вивчення кожного параметра незалежно полягала в тому, щоб зрозуміти роль кожного параметра в досягненні повного згоряння.

У наведеному нижче експерименті кількість каталізатора підтримувалася постійною (0,0001 г), температура також підтримувалася постійною (400°C), в той час як частота МХА варіювалася.

Табл. 4.1. дає загальний огляд впливу змін частоти на каталітичне згоряння. Щоб побудувати графічну залежність впливу частоти МХА на процес згоряння (рис. 4.1.), було розраховано середнє значення кожного результату, отриманого на певній частоті.

Таблиця 4.1.

Результати досліджень каталітичного згоряння при зміні частоти МХА

№	Маса каталі- затору	F	t	Час від початку експери- менту.	Склад газу, %об.				
	г	Гц	°C	с	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	O ₂
1 ₁	0.0001	3	400	10	7.52	-	0.03	0.1	10.05
1 ₂	0.0001	3	400	20	6.99	-	0.03	0.12	11.84
1 ₃	0.0001	3	400	30	6.21	-	0.015	0.07	14.37
1 ₄	0.0001	3	400	40	5.68	-	0.015	0.09	15.37
2 ₁	0.0001	3.5	400	10	2.19	-	-	0.01	20.74
2 ₂	0.0001	3.5	400	20	7.8	-	0.12	0.2	5.79
2 ₃	0.0001	3.5	400	30	9.03	-	0.662	0.42	3.16
2 ₄	0.0001	3.5	400	40	8.89	-	0.331	0.23	4.11
3 ₁	0.0001	4	400	10	9.81	-	0.12	0.22	11.75
3 ₂	0.0001	4	400	20	3.74	-	-	0.05	18.27
3 ₃	0.0001	4	400	30	8.01	-	0.03	0.13	14.48
3 ₄	0.0001	4	400	40	7.16	-	0.03	0.11	11.74
4 ₁	0.0001	4.5	400	10	5.08	-	-	0.06	16.21
4 ₂	0.0001	4.5	400	20	8.82	-	0.045	0.18	5.53
4 ₃	0.0001	4.5	400	30	3.14	-	-	0.03	19.58
4 ₄	0.0001	4.5	400	40	2.05	-	0.015	0.02	20.69
5 ₁	0.0001	5.0	400	10	10.06	-	0.286	0,44	1.84
5 ₂	0.0001	5.0	400	20	9.28	-	0.647	0.4	6.53
5 ₃	0.0001	5.0	400	30	8.33	-	0.09	0.15	10.21
6 ₁	0.0001	5.5	400	10	8.12	-	0.045	0.17	9.37
6 ₂	0.0001	5.5	400	20	8.29	-	0.045	0.22	9.74
6 ₃	0.0001	5.5	400	30	8.72	-	0.03	0.19	8.05
6 ₄	0.0001	5.5	400	40	8.96	-	0.03	0.2	8.74
7 ₁	0.0001	6.0	400	10	6.17	-	-	0.04	15.42
7 ₂	0.0001	6.0	400	20	6.49	-	-	0.09	14.21
7 ₃	0.0001	6.0	400	30	6.25	-	-	0.08	14.9
7 ₄	0.0001	6.0	400	40	7.48	-	0.015	0.12	11.84
8 ₁	0.0001	6.5	400	10	6.6	-	-	0.09	14.11
8 ₂	0.0001	6.5	400	20	6.85	-	-	0.1	12.95
8 ₃	0.0001	6.5	400	30	6.85	-	-	0.09	12.79
8 ₄	0.0001	6.5	400	40	7.16	-	0.015	0.11	12.32

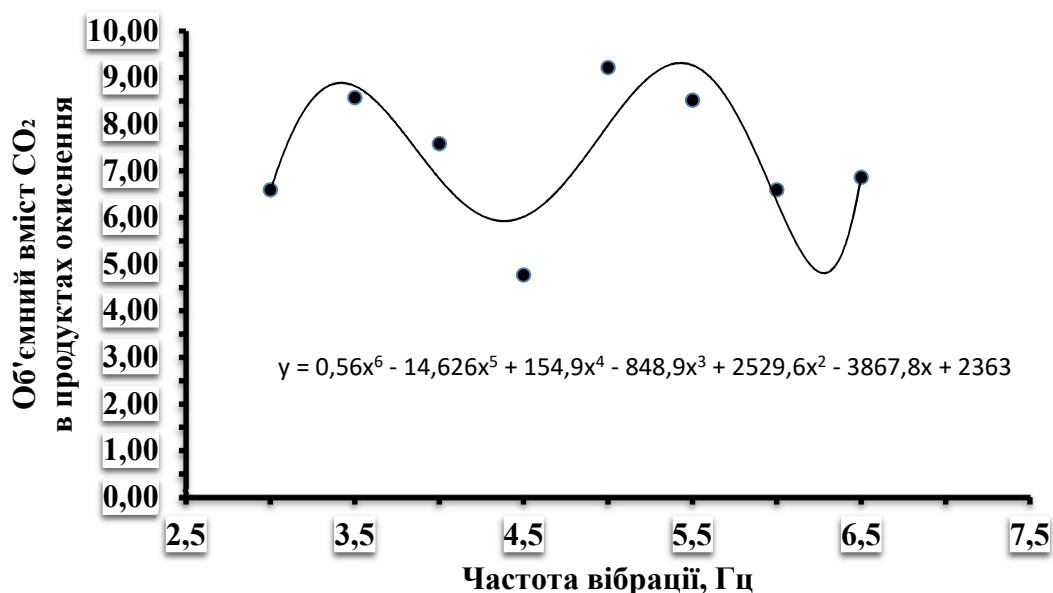


Рис. 4.1. Залежність виходу продукту реакції CO_2 від частоти (температура 440°C , концентрація каталізатора 5 г/м^3 , витрата спирту $0,1 \text{ мл/хв}$).

4.2. Вплив температури на склад продуктів окиснення ІПС

Результати досліджень процесу каталітичного окиснення ІПС і впливу на нього температури наведені в табл. 4.2. Було виявлено, що оптимальна температура реакції складає 440°C . Відзначено, що ізопропіловий спирт повністю згоряє до CO_2 при частоті коливань $3,5$ і $5,5$ Гц. При частоті коливань 3 Гц, $4,5$ Гц і 6 Гц можна припустити, що процес згоряння відбувається відповідно до інших механізмів перетворення. Отже, крім CO_2 в продуктах реакції можуть з'являтися інші побічні речовини. Це призводить до зниження ступеня перетворення спирту і селективності в CO_2 .

Табл. 4.2. дає загальний огляд впливу змін температури на каталітичне згоряння. Щоб побудувати графічну залежність (рис. 4.2.), було розраховано середнє значення кожного результату, отриманого при певній температурі.

Таблиця 4.2.

Дані досліджень каталітичного згоряння - вплив температури

№	Маса каталізатору	F	t	Час від початку експерименту.	Склад газу, %об.				
	г	Гц	°C	с	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	O ₂
9 ₁	0.0001	3.0	400	10	7.52	-	0.03	0.1	10.05
9 ₂	0.0001	3.0	400	20	6.99	-	0.03	0.12	11.84
9 ₃	0.0001	3.0	400	30	6.21	-	0.015	0.07	14.37
9 ₄	0.0001	3.0	400	40	5.68	-	0.015	0.09	15.37
10 ₁	0.0001	3.0	440	10	8.93	1.24	0.09	0.37	4.42
10 ₂	0.0001	3.0	440	20	8.96	1.24	0.075	0.46	4.61
10 ₃	0.0001	3.0	440	30	9.03	0.62	0.09	0.45	5.5
10 ₄	0.0001	3.0	440	40	9.1	1.55	0.12	0.48	4.62
11 ₁	0.0001	3.0	480	10	8.75	-	0.135	0.31	7.19
11 ₂	0.0001	3.0	480	20	9.21	0.93	0.15	0.33	4.72
11 ₃	0.0001	3.0	480	30	8.82	0.31	0.15	0.28	6.19
11 ₄	0.0001	3.0	480	40	8.36	-	0.12	0.24	6.93
12 ₁	0.0001	3.0	520	10	8.47	0.31	0.451	0.25	7.24
12 ₂	0.0001	3.0	520	20	8.64	2.47	0.451	0.27	6.45
12 ₃	0.0001	3.0	520	30	8.47	0.62	0.211	0.26	7.77
12 ₄	0.0001	3.0	520	40	8.82	0.93	0.166	0.33	5.51
13 ₁	0.0001	3.0	560	10	6.63	-	0.451	0.28	12.59
13 ₂	0.0001	3.0	560	20	8.5	0.62	0.993	0.35	11.28
13 ₃	0.0001	3.0	560	30	8.47	0.49	0.993	0.37	12.07
13 ₄	0.0001	3.0	560	40	8.4	0.62	0.351	0.29	7.45

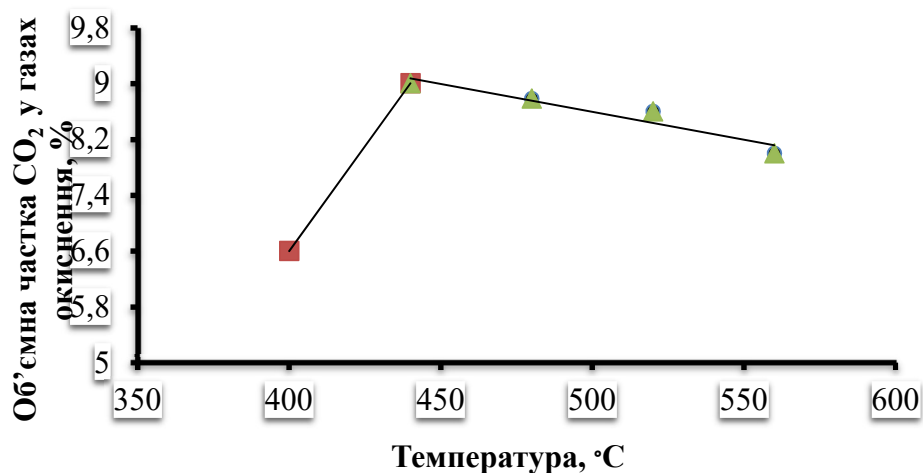


Рис. 4.2. Залежність виходу продукту реакції CO₂ від температури (частота 3 Гц, концентрація каталізатора 5 г/м³, витрата спирту 0,1 мл/хв).

$$\varphi_{CO_2} = 0.06 \cdot T - 17.45$$

$$\varphi_{CO_2} = -0.008 \cdot T + 12.59$$

Видно, що оптимальна температура для процесу каталітичного спалювання ізопропілового спирту становить 450°C. Подальше підвищення температури в досліджених умовах, ймовірно, призводить до прискорення інших хімічних реакцій, що знижує вихід CO₂ як основного продукту реакції. У подальших дослідженнях слід чітко підходити до вибору контролюючих та контрольованих параметрів.

Також в роботі вивчався вплив кількості каталізатора на склад газів окиснення ізопропанолу. Отримані дані наведені в табл. 4.3. і на рис. 4.3.

Таблиця 4.3.

Вплив кількості каталізатора на процес окиснення ІПС

№	Маса каталізатору	F	t	Час від початку експерименту.	Склад газу, % об.				
	г	Гц	°C	с	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	O ₂
14 ₁	0.0001	3.0	400	10	7.52	-	0.03	0.1	10.05
14 ₂	0.0001	3.0	400	20	6.99	-	0.03	0.12	11.84
14 ₃	0.0001	3.0	400	30	6.21	-	0.015	0.07	14.37
14 ₄	0.0001	3.0	400	40	5.68	-	0.015	0.09	15.37
15 ₁	0.0002	3.0	400	10	8.54	-	0.03	0.3	5.88
15 ₂	0.0002	3.0	400	20	9.32	-	0.06	0.41	5.46
15 ₃	0.0002	3.0	400	30	9.39	-	0.06	0.41	3.57
15 ₄	0.0002	3.0	400	40	9.1	-	0.045	0.38	5.3
16 ₁	0.0003	3	400	10	4.2	-	-	0.02	16.37
16 ₂	0.0003	3	400	20	3.18	-	-	-	18.69
16 ₃	0.0003	3	400	30	3.03	-	-	-	18.95
16 ₄	0.0003	3.0	400	40	2.96	-	-	-	19.27
17 ₁	0.0004	3.0	400	10	9.88	-	0.045	0.26	4.2
17 ₂	0.0004	3.0	400	20	9.39	-	0.06	0.37	5.88
17 ₃	0.0004	3.0	400	30	9.88	-	0.06	0.35	4.09
17 ₄	0.0004	3.0	400	40	9.95	-	0.06	0.31	3.52
18 ₁	0.0005	3.0	400	10	1.2	-	-	-	20.69
18 ₂	0.0005	3.0	400	20	1.27	-	-	-	20.49
18 ₃	0.0005	3.0	400	30	0.99	-	-	-	20.99
18 ₄	0.0005	3.0	400	40	1.02	-	-	-	20.79

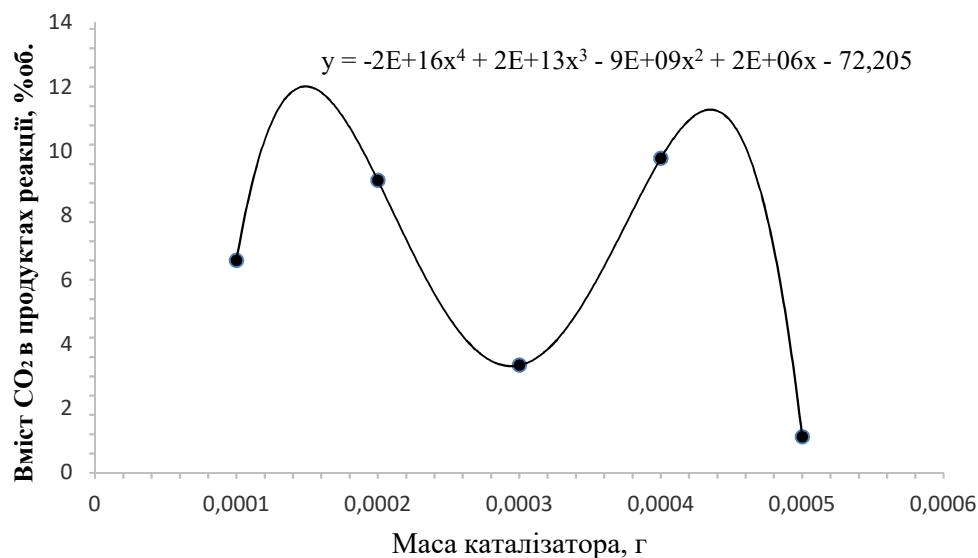


Рис. 4.3 Залежність виходу продукту реакції CO₂ від зміни маси каталітичного вмісту (температура 440°C, частота коливань 3 Гц, витрата спирту 0,1 мл / хв).

Можна зробити висновок, що при масі вільного каталізатора 0,0002 г і 0,0004 г спостерігається найвищий вміст CO₂ в продуктах окиснення. Це показує, що, хоча каталітичні реакції згоряння з використанням технології аерозольного нанокаталізу можливі з використанням каталітичної маси 0,0001 г, для поліпшення реакцій згоряння, які призводять до більшого виробництва CO₂, буде потрібно збільшити каталітичний компонент, щоб максимізувати цю реакцію.

Таблиця 4.4.

Вплив температури на склад продуктів окиснення за відсутності вільного каталізатору в реакційній системі (F=3 Гц).

№	T, °C	Час, с	CO ₂	H ₂	O ₂	CO
1	2	3	4	5	6	7
1	400	10	0.75	21.53	2.41	
2	400	20	0.69	21.58	2.42	
3	400	30	0.59	21.47	2.43	
4	440	10	1.01	21.29	2.51	
5	440	20	1.34	21.58	2.52	

Продовження табл. 4.4.

1	2	3	4	5	6	7
6	440	30	0.89	21.48	2.53	
7	480	10	1.19	21.58	2.61	
8	480	20	1.08	21.37	2.62	
9	480	30	1.16	21.69	2.63	
10	520	10	1.23	21.67	2.71	
11	520	20	0.97	21.51	2.72	

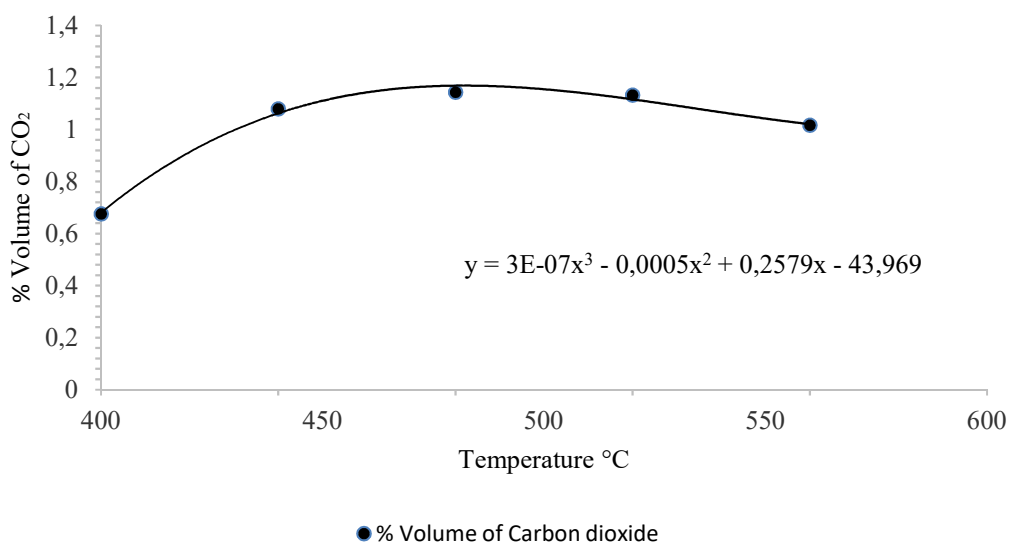


Рис. 4.4. Залежність виходу продукту реакції CO₂ за відсутності вільного каталізатору (температура 440°C, частота коливань 3 Гц, витрата спирту 0,1 мл/хв)

Виходячи з вищенаведених результатів, можна зробити висновок, що реакції горіння завжди будуть відбуватися, коли є висока температура і значна вібрація вібруючого шару диспергуючого матеріалу, по технології аерозольного нанокаталіза, але за відсутності каталізатору реакції горіння призводять до нескінченно малого % виробленого CO₂, таким чином, щоб реакції горіння були максимальними, необхідно додати вільний каталізатор до диспергуючого матеріалу, щоб можна було досягти ефективності реакції. Однак при високій температурі 520°C спостерігався найвищий % обсягу CO₂, а найнижчий - при 400°C. Цей результат підтверджує теорію реакцій горіння при «технології полум'я», де реакції горіння можливі тільки при дуже високих температурах в

діапазоні 800-1000°C, але з технологією аерозольного нанокаталізу такий температурний діапазон значно скорочується.

Селективність щодо повного згоряння буде оцінюватися на основі наступних параметрів: температура; частота; порожній реактор.

Таблиця 4.5.

Селективність AnC до завершення реакції горіння по температурі.

T°C	Селективність
400	0.961924
440	0.747813
480	0.872424
520	0.777282
560	0.83625

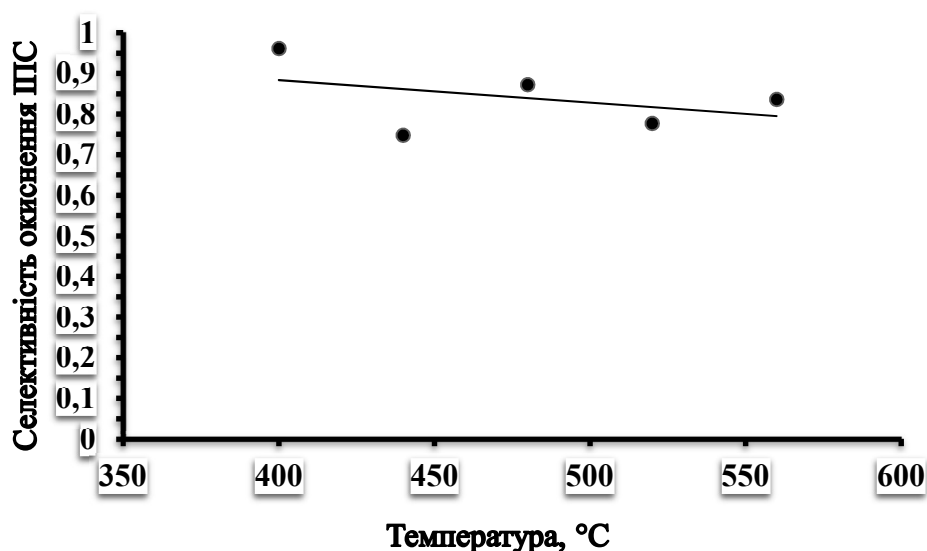


Рис. 4.5. Залежність селективності процесу горіння від температури (частота 3 Гц, концентрація каталізатора 5 г / м³, витрата спирту 0,1 мл / хв).

В цьому випадку є невелике уточнення, що оптимальна температура становить 400°C, оскільки тут селективність становить 100%. Подальше підвищення температури призводить до її зниження. Можна припустити, що відбувається зміна механізму реакції перетворення. Проте, інші побічні продукти можуть з'являтися в продуктах.

Таблиця 4.6.

Селективність AnC для завершення реакції згоряння по частоті.

Частота	Селективність
3	0.987654
3.5	0.863058
4	0.985705
4.5	0.988607
5	0.880621
5.5	0.984122
6	0.99792
6.5	0.998001

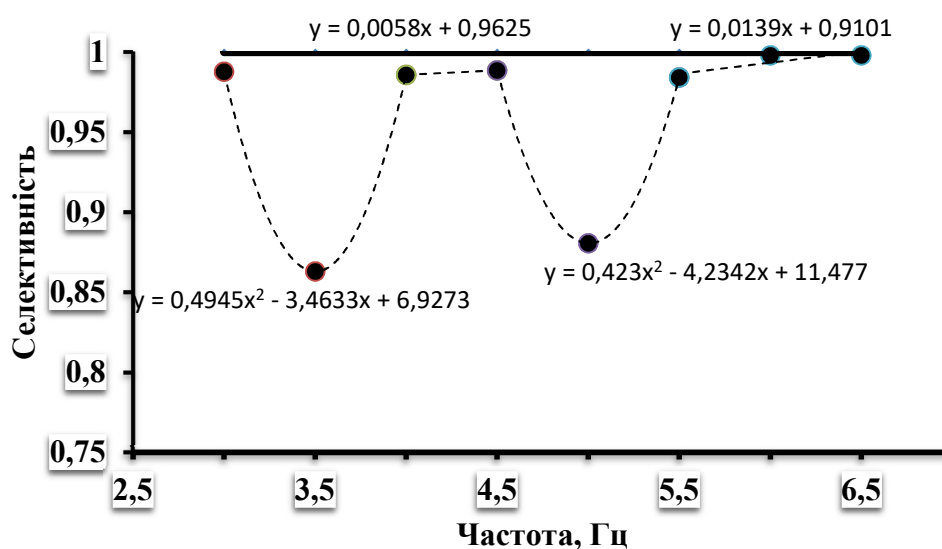


Рис. 4.6 Залежність селективності процесу горіння від частоти (температура 440 ° С, концентрація каталізатора 5 г / м³, витрата спирту 0,1 мл / хв).

Таблиця 4.7.

Селективність AnC для завершення реакції горіння по відношенню до маси каталізатора.

Маса каталізатора	Селективність
0.0001	0.990712
0.0002	0.898085
0.0003	1
0.0004	0.984422
0.0005	1

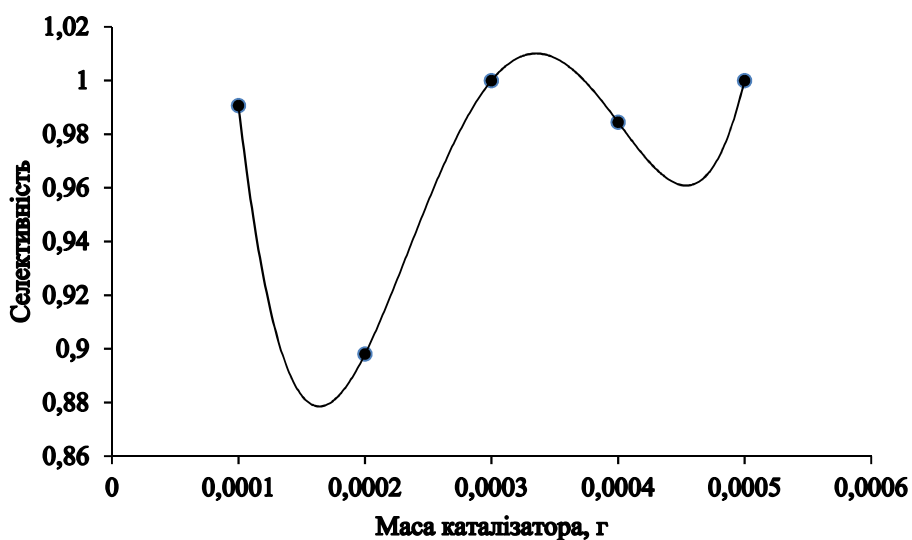


Рис. 4.7. Залежність селективності процесу горіння від зміни каталітичної маси (температура 440 ° С, частота 3 Гц, витрата спирту 0,1 мл / хв).

4.3. Зміна ступеню перетворення ІПС в умовах АпС

Результати експериментальних досліджень з впливу таких параметрів як температура, частота коливань та маса каталізатору на ступінь конверсії наведені в табл. 4.8. і на рис. 4.8.

Таблица 4.8.

Ступінь конверсії ізопропілового спирту від частоти

Г, Гц	Ступінь конверсії C_3H_7OH
3	0.386115
3.5	0.501559
4	0.443739
4.5	0.279202
5	0.539585
5.5	0.498585
6	0.385968
6.5	0.401618

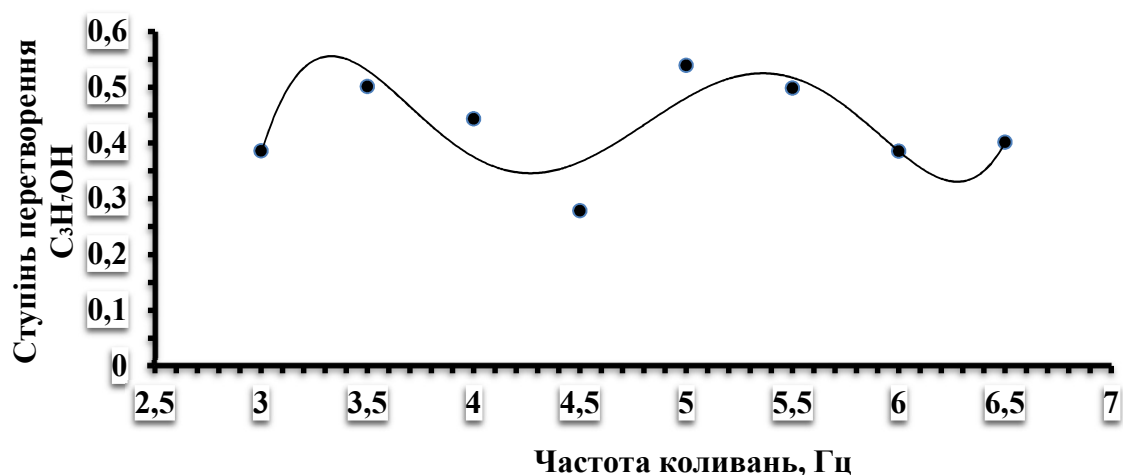


Рис. 4.8. Залежність ступеня перетворення ізопропілового спирту від частоти коливань (температура 440 ° С, концентрація каталізатора 5 г / м³, витрата спирту 0,1 мл / хв).

Загальний вид залежності аналогічний типовому ефекту механічних впливів. Резонанс цих ефектів для будь-яких фізичних об'єктів практично повністю повторював його характеристики при хімічному перетворенні в аерозолі каталізатора. Ми можемо спостерігати подібне явище на рис. 4.2. Було виявлено, що оптимальна температура реакції складає 440 ° С. Відзначено, що ізопропіловий спирт повністю згоряє до CO₂ при частоті коливань 3,5 і 5,5 Гц. При частоті коливань 3 Гц, 4,5 Гц і 6 Гц можна припустити, що процес окиснення протікає відповідно до інших механізмів перетворення. Отже, крім CO₂ в продуктах реакції можуть з'являтися інші побічні речовини.

Таблиця 4.9.

Ступінь конверсії ІПС від температури

Т°С	Ступінь конверсії
400	0.386115
440	0.497258
480	0.45934
520	0.426985
560	0.378122

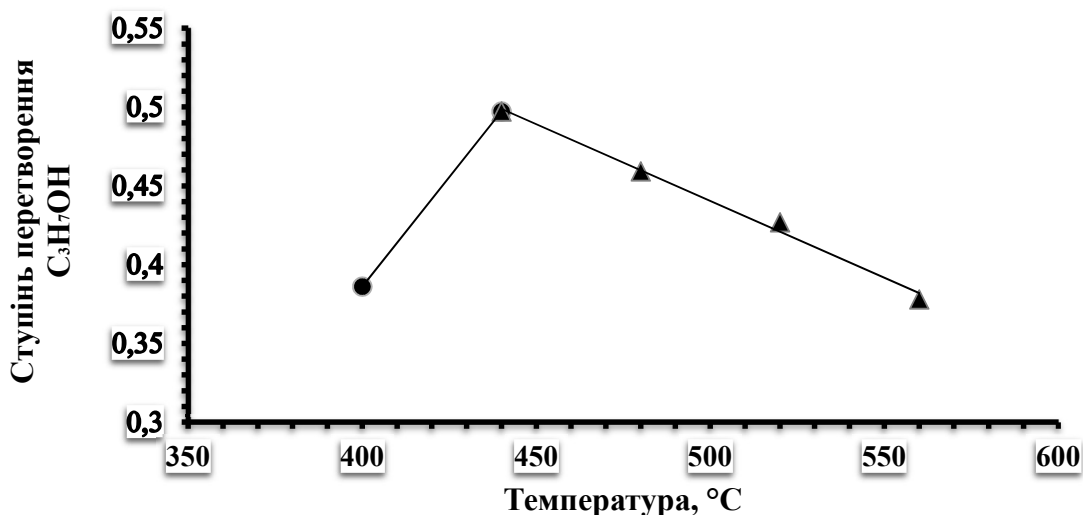


Рис. 4.9 Залежність ступеня перетворення ізопропілового спирту від температури 440 ° С (частота 3 Гц, концентрація каталізатора 5 г / м³, витрата спирту 0,1 мл / хв).

Відомо, що всі каталітичні реакції не тільки прискорюють хімічне перетворення, але і знижують температуру реакції. У цьому їхня відмінність від термічного перетворення. Результати експерименту, представлені на рис. 4.9, показали, що в досліджених умовах підвищення температури вище 450 ° С недоцільно, оскільки призводить до зниження конверсії спирту. Причиною цього явища можна вважати недостатню МХА і короткий час контакту для повної конверсії спирту. Подальші дослідження повинні враховувати цей факт.

Таблиця 4.10.

Ступінь конверсії від температури в пустому реакторі

T°C	X
40	0.050312
400	0.06516
440	0.057167
480	0.068847
520	0.061445
560	0.058924

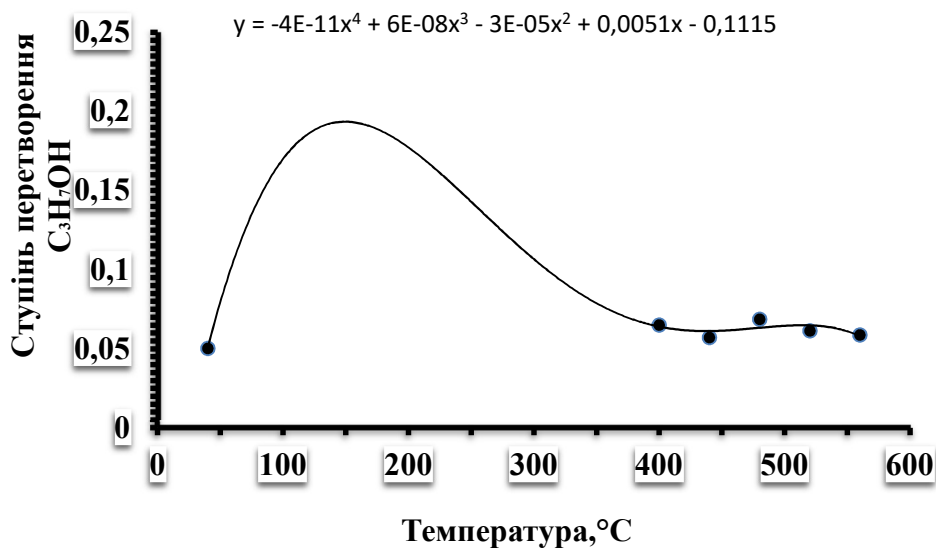


Рис. 4.10 Залежність ступеня перетворення ізопропілового спирту в порожньому реакторі (температура 440°C, частота 3 Гц, витрата спирту 0,1 мл / хв)

Таблиця 4.11.

Залежність ступеню перетворення від маси каталізатору – вихідні дані для побудови графічної залежності та визначення виду математичного рівняння

Маса каталізатора, г	Ступінь перетворення
0.0001	0.386115
0.0002	0.531639
0.0003	0.195544
0.0004	0.571859
0.0005	0.065522

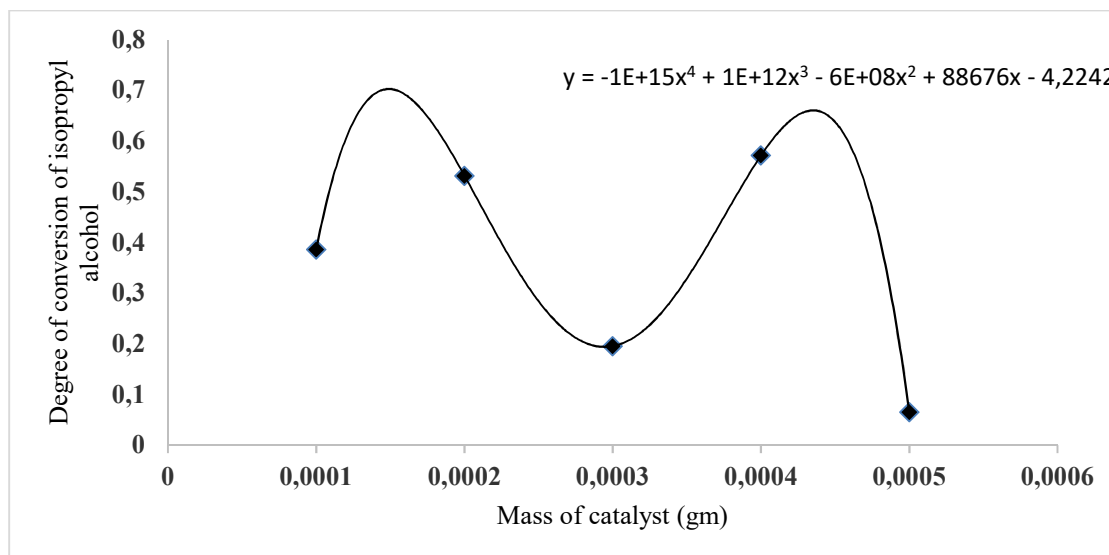


Рис. 4.11. Залежність ступеня перетворення ізопропілового спирту від зміни маси каталізатора (температура 440 ° С, частота коливань 3 Гц, витрата спирту 0,1 мл / хв).

В лабораторний реактор завантажується практично 0,0001 г каталізатора. Це звичайно на межі точності аналітичних вагів (4-й знак після коми), але саме така кількість в лабораторному реакторі створює необхідну концентрацію. При переході до промислового реактору необхідну концентрацію каталізатора створюють за допомогою дозатора. Порівнюючи дані таблиць, можна відзначити деякі переваги застосування аерозольного нанокаталізу над іншими методами. До них відносяться невисока температура реакції; застосування простого і дешевого каталізатора; створення аерозолу частинок з високою питомою поверхнею.

Було відзначено, що температура впливає на процес окиснення ізопропілового спирту. При цьому була виявлена оптимальна температура 440°C при постійних значеннях частоти 3 Гц і концентрації каталізатора 5 г/м³. Це в 2 рази нижче, ніж, наприклад, окиснення при мікрохвильовому випромінюванні. Отримані дані показують високу селективність процесу окиснення при ступені конверсії спирту 55% і максимальному виході CO₂. Основним продуктом реакції глибокого окиснення спирту є CO₂.

Вплив частоти коливань на процес окиснення при постійних значеннях температури 440 ° С і концентрації каталізатора 5 г / м³. Дані показують, що в

досліджених умовах високий ступінь перетворення спирту (55%) був відзначений при частоті коливань 3,5 Гц і 5 Гц.

Імовірно при даних частотах коливань в реакторі створюються різні режими перебігу хімічної реакції окиснення. Причому при 5 Гц імовірно перехідний режим, а при 3,5 Гц - кінетичний. Це і впливає на швидкість і якість хімічного перетворення. При цьому поверхня частинок каталізатора залишається активною. В технології аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром особливим параметром управління є частота коливань. Тому однією з основних досліджуваних залежностей на процес окиснення є вплив частоти коливань.

Ізпропанол для дослідження процесу глибокого окиснення був обраний не випадково. Відомо, що він легко схильний до горіння через його схильність до самозаймання. Також він має високий тепловий ефект і легкодоступний як сировина, оскільки є побічним продуктом в процесі нафтопереробки.

Результати досліджень за технологією аерозольного нанокаталізу в реакторі з псевдозрідженим шаром показали, що оксид заліза добре зарекомендував себе як каталізатор для процесів глибокого окиснення. Дослідження глибокого окиснення в реакторі з віброзрідженим шаром також показали позитивний ефект оксиду заліза як каталізатора.

Отримані результати дослідження процесу глибокого окиснення спирту в реакторі з віброзрідженим шаром дали можливість оцінити вплив параметрів управління процесу. У свою чергу, це дозволяє визначити режим глибокого окиснення ізопропілового спирту. Отримані дані дозволяють запропонувати використання процесу глибокого окиснення в каталітичних генераторах тепла. Відомо, що будь-яка технологія має труднощі застосування. Пропонована технологія не виняток, але ці обмеження пов'язані тільки з властивостями пропонованої конструкції промислового реактора. В цілому ж технологія універсальна і розробка установки КГТ в умовах аерозольного нанокаталізу дозволить вивести хімічну технологію на новий рівень. Це може стати екологічно чистим проектом з отриманням теплової енергії.

4.4. Висновки до розділу 4

1. Для дослідження процесу каталітичного окиснення аерозольним нанокаталізом в лабораторній установці була модернізована система подачі вихідних реагентів. Раніше установки були розраховані на газоподібні реагенти. Ізопропіловий спирт - рідина, тому необхідно було організувати систему дозування реагенту в реактор.

2. Вплив температури виявили два режими протікання процесу окиснення. При цьому переламною виявилася температура 450°C . Причому при температурі до 450°C реакція з високим ступенем перетворення протікає в перехідному режимі. А збільшення температури вище 450°C призводить процес окиснення до стабілізації його протікання. При цьому ступінь перетворення трохи знижується і імовірно реакція протікає в кінетичному режимі. В результаті було визначено, що «переламною» може бути температура близько 440°C і ступінь перетворення практично одиниця. Ця температура нижче практично в 2 рази, ніж температура процесу окиснення, здійснюваного іншими існуючими методами. При використанні технології AnC відзначено, що в продуктах реакції спостерігали тільки продукти повного окиснення. Інші параметри управління реакцією підтримували постійними: частота коливань 3 Гц, концентрація каталізатора 5 г/м^3 .

3. Результати дослідження впливу інтенсивності режиму механохімативації на процес окиснення показали хвилеподібний характер. При цьому були виявлені режими, при яких ступінь конверсії спирту становила 50% і режими зі ступенем конверсії близько 30%. Відзначено, що ступінь конверсії процесу в 50% отримали при частоті коливань близько 3,5 Гц і 5,5 Гц. А ступінь конверсії в 30% отримали при режимі механохімативації близько 4,5 Гц і 6,5 Гц. Режими з високим ступенем перетворення також підтвердили наявність двох режимів протікання процесу окиснення. Імовірно при частоті в 5,5 Гц режим близький до перехідного, а при 3,5 Гц - до кінетичного.

4. Порівняння основних характеристик технології аерозольного нанокаталізу з іншими методами дозволяє припустити перспективність цього напрямку. А

отримані дані досліджуваного процесу за технологією аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром каталітичної системи дають можливість створення екологічно чистої установки КГТ. Це повинно привести до розвитку нового напрямку хімічної промисловості. Були виявлені наступні основні параметри управління процесом: використання оксиду заліза як каталізатора, його робоча концентрація 5 г / м^3 , температура окиснення 440°C , частота коливань 5 Гц . При цьому виходять нетоксичні продукти окиснення, а саме діоксид вуглецю.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПРОМИСЛОВОГО ВПРОВАДЖЕННЯ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ В ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБКИ ІЗОПРОПАНОЛУ

5.1. Порівняльний аналіз технологій гетерогенного та аерозольного каталізу щодо процесів переробки спиртів

Розглянуто перспективи промислового впровадження процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ та глибокого каталітичного окиснення ІПС аерозольним нанокаталізом у віброзрідженому шарі.

В табл. 5.1 подається порівняння процесів перетворення ІПС в ДПЕ аерозольним нанокаталізом і за технологією, що описана в патенті США.

Таблиця 5.1.

Порівняння показників процесу міжмолекулярної дегідратації в
традиційному гетерогенному та аерозольному каталізі

Параметр порівняння	ІПС в ДПЕ аерозольним нанокаталізом	Дегідратація ІПС згідно патенту US4042633
Сировина	Ізопропіловий спирт	Ізопропіловий спирт
Температурний інтервал експериментів, °С	160-240	175-215
Каталізатор	Н-Х цеоліт	Монтмориллонітовий глинистий каталізатор (іонообмінна смола)
Максимальна селективність, %	78	66.4
Температура досягнення максимальної селективності, °С	220	200
Температура дезактивації каталізатора, °С	Після 220	Після 200

Каталізатор, який використовується в процесі міжмолекулярної дегідратації аерозольним нанокаталізом, це підкислений цеоліт Na-X, проти іонообмінної смоли, що застосовується в порівнюваному процесі.

При цьому максимальна селективність по ДПЕ, яка досягнута в аерозольному нанокаталізі, склала 78%, що значно вище досягнутої дегідратацією ПС в розглянутому патенті. І хоча температура досягнення максимальної селективності в досліджуваному процесі становить 220°C, проти 200°C у порівнюваному процесі, однак дезактивація каталізатора відбувається при більш високій температурі, що подовжує строк служби каталізатора.

Порівняння аерозольного нанокаталізу та інших існуючих технологій каталітичного окиснення представлено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2.

Порівняльний аналіз методів окиснення ПС

Параметри	Віброреактор аерозольного нанокаталізу	Кварцовий реактор зі стаціонарним шаром каталізатора	Реактор зі стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням
Температура реакції, °C	440	250	800–900
Каталізатор	Fe ₂ O ₃	Ni/Fe	Fe ₃ O ₄
Концентрація каталізатора в реакторі, г/м ³	5	Більше 1000	Більше 1000
Наявність носія каталізатора	Ні	Необхідний	Ні
Ключові моменти технології	Механохімічна активація з частотою 3–6,5 Гц	Необхідна попередня стадія підготовки каталізатора	Високе мікрохвильове випромінювання з частотою 2450 МГц

Аерозольний каталіз використовує дешевий та доступний каталізатор – оксид заліза (III). При цьому концентрація каталізатора до 10⁶ разів менша. Хоча температура проведення процесу в реакторі зі стаціонарним шаром залізо-

нікелевого каталізатора менша (250°C), однак каталізатор чутливий до каталітичних отрут та механічних домішок. Тоді як безперервна МХА забезпечує стабільну активність каталізатора заданий період часу. Температура в аерозольному каталізі становить 440°C , що не потребує застосування спеціальних жаростійких сталей, як у випадку з реактором зі стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням з робочою температурою $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$.

5.2. Принципові технологічна схема та конструкція реакційного апарату аерозольного нанокаталізу для переробки ІПС за різними варіантами

Технологічна схема, представлена на рис. 5.1, призначена для здійснення процесу міжмолекулярної дегідратації спиртів в етери із застосуванням технології аерозольного нанокаталізу в віброзрідженому шарі каталітичної системи. Технологія розрахована на використання як сировини спирту, але може бути модернізована на додаткове залучення в процес газоподібних олефінів.

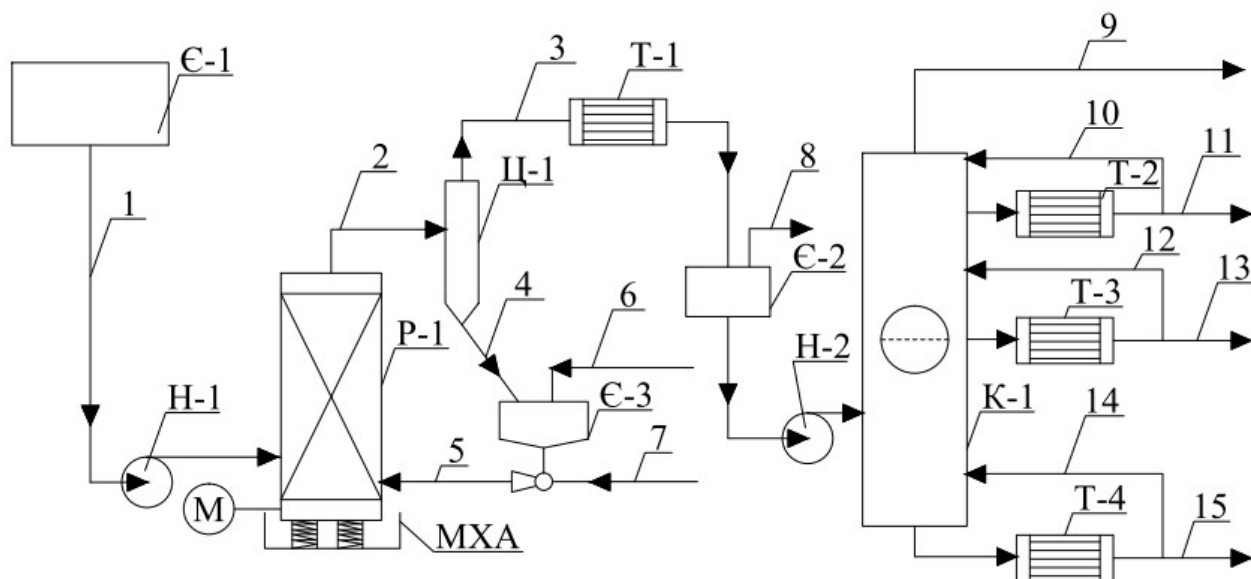


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема перетворення ІПС в ДПЕ аерозольним нанокаталізом у віброзрідженому шарі каталітичної системи. **Апарати:** Є-1 – ємність сировини (ІПС); Н-1-2 – насоси; Р-1 – реактор аерозольного нанокаталізу; МХА – пристрій для здійснення коливань реактора (механоактиватор); Ц-1 – циклон; Т-1-4 – теплообмінники; Є-2 – сепаратор; Є-3 – бункер каталізатора; К-1 ректифікаційна колона. **Потоки:** 1 – ізопропанол (ІПС); 2 – продукти реакції, що містять в парогазовій фазі пил каталізатору; 3 – очищені від механічних домішок продукти; 4 – пил каталізатору з циклону; 5 –

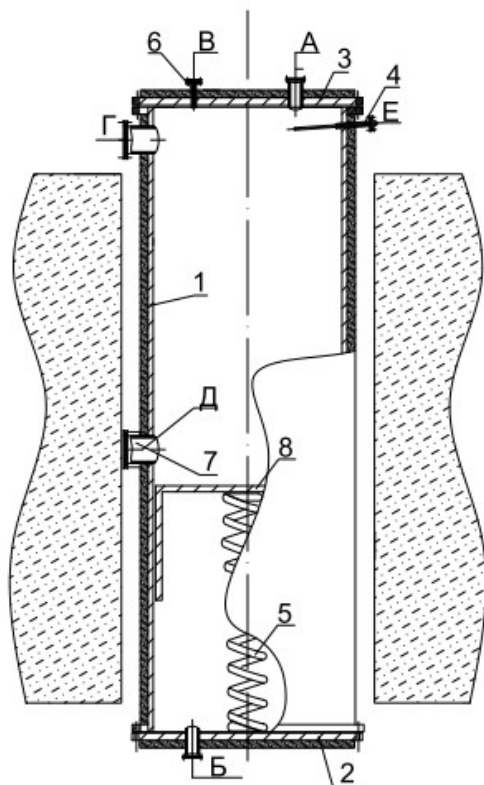
потік каталізатора в реактор; 6 – свіжий каталізатор; 7 – транспортний газ (азот); 8 – газова фаза з сепаратора на інші стадії виробництва; 9 – газова фаза з колони ректифікації на інші стадії; 10, 12, 14 – зрошення в колону; 11 – продукт (ДПЕ); 13 – ізопропанол на рецикл; 15 – вода та важка органіка на утилізацію.

Спирт (в даному випадку ІПС) подається в реактор аерозольного нанокаталізу Р-1 (потік 1), де відбуваються процеси перетворення ІПС в ДПЕ, а також побічні реакції розкладання та конденсації. В реактор також подається каталізатор (потік 5) в кількості, достатній для створення його постійної концентрації в реакційному об'ємі на рівні $2,5 \text{ г/м}^3$. Відділення каталізатору від газоподібних продуктів відбувається в блоці циклонів Ц-1. Каталізатор циркулює в схемі за маршрутом «бункер каталізатору Є-3 – ежектор – реактор – циклон – бункер каталізатору Є-3». Для компенсації втрат каталізатору передбачено введення додаткової його кількості (потік 7). Продукти реакції конденсуються та розділяються шляхом ректифікації в колоні К-1. Для підвищення чіткості розділення потоків в колоні передбачене зрошення (потоки 10, 12). Температурний режим в колоні підтримується шляхом теплообміну в апаратах Т-2-4. Виділений в колоні ІПС, що не вступив в реакцію в апараті Р-1, відправляється на рецикл. Гази з сепаратора Є-2 та верха колони К-1 направляються на інші технологічні стадії виробництва: виділення пропілену, а потім в колектор пальних газів.

Технологія каталітичного генератора тепла буде відрізнятися від відомих у промисловості процесів виключно конструкцією реактора. Можливий варіант конструкції віброреактора, що максимально повно відтворює лабораторний експеримент в промисловому масштабі, представлений на рис. 5.2.

Пропонований контактний апарат виконаний у вигляді вертикального циліндра із співвідношенням висоти до діаметру 3:1. Для зменшення поздовжнього перемішування і інтенсифікації процесу реактор розділений на три секції розподільно-опорними решітками.

Рис. 5.2. Варіант конструкції промислового віброреактора аерозольного нанокаталізу для технології каталітичного генератора тепла: 1 – обечайка, 2 – днище, 3 – кришка, 4 – карман для термопари, 5 – пружина, 6, 7 – штуцери, 8 – феромагнітне осердя; А – вхід реагентів, Б – вихід продуктів, В – вхід газу, Г – завантаження диспергуючого матеріалу, Д – вивантаження диспергуючого матеріалу та введення каталізатору під час роботи апарату.



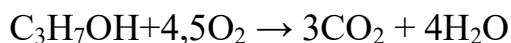
Решітки жорстко прикріплені до стінок реактора. В ролі вібропристрою виступає електромагніт. Осердя, що приводить каталітичну систему в рух, знаходиться в середині реактора. У кожній секції є люки для завантаження і вивантаження диспергуючого матеріалу, штуцера подачі каталізатора. У

центральної частині апарату є кишень для термопари.

5.3. Принципи складання матеріального та теплового балансів для розробки технологій аерозольного нанокаталізу з ІПС в якості сировини

Розрахунок матеріального балансу

Хімічна реакція процесу окиснення:



Параметри процесу: $G_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 3,132 \text{ г/год}$, $G_{\text{повітря}} = 37,1 \text{ л/год}$

Коефіцієнт надлишку повітря = 1,4

Матеріальний розрахунок за рівнянням реакції.

У приході:

$$\rho_{\text{повітря}} = 1,2 \text{ кг/м}^3$$

Склад повітря (%об.): $\text{O}_2 = 21$, $\text{N}_2 = 79$

Масова витрата компонентів повітря:

$$G_{\text{O}_2\text{прихід}} = 37,1 * 0,21 * 1,2 = 9,3492 \text{ г/год, де } 1,2 - \text{густина повітря.}$$

$$G_{\text{N}_2} = 37,1 * 0,79 * 1,2 = 35,1708 \text{ г/год}$$

Знаходимо з рівняння реакції витрати газів окиснення на виході:

$$n_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 3,132/60 \text{ г/моль} = 0,0522 \text{ моль/год}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,0522 * 3 = 0,1566 \text{ моль/год}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0522 * 4 = 0,2088 \text{ моль/год}$$

$$G_{\text{CO}_2} = 0,1566 * 44 = 6,8904 \text{ г/год}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2088 * 18 = 3,7584 \text{ г/год}$$

де: 60, 44, 18 – молярні маси відповідно спирту, CO_2 , та води (г/моль).

Знаходимо кількість кисню, яка прореагує зі спиртом без урахування коефіцієнту надлишку:

$$n_{\text{O}_2} = 0,0522 * 4,5 = 0,2349 \text{ моль/год}$$

$G_{\text{O}_2\text{прореагувало}} = 0,2349 * 32 = 7,5168 \text{ г/год, де } 32 - \text{молярна маса кисню (г/моль).}$

З урахуванням того, що повітря подається з надлишком, знаходиться витрата кисню після реакції окиснення:

$$G_{\text{O}_2\text{у витраті}} = 9,3492 - 7,5168 = 1,8324 \text{ г/год}$$

Складаємо таблицю матеріального балансу (табл. 5.3.):

Таблиця 5.3.

Матеріальний баланс реакції окиснення спирту

Прихід					Витрата				
Потік	г (г/год.)	% мас.	л (л/год)	% об.	Потік	г (г/год.)	% мас.	л (л/год)	% об.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Потік C_3H_7OH	3,132	100	0,0039	100	1. Потік CO_2	6,8904	100	V_D	100
-	-	-	-	-	2. Потік H_2O	3,7584	100	-	-
2. Потік повітря, у тому числі:	44,52	-	37,1	100	2. Потік повітря, у тому числі:	37,0032	100	V_E	100
O_2	9,3492	21	7,791	21	O_2	1,8324	4,95	-	-
N_2	35,1708	79	29,309	79	N_2	35,1708	95,05	-	-
Разом	47,652		37,1		Разом	47,652		-	-

Нижче наведені таблиці й графіки аналізу та матеріальних балансів з обробки експериментальних даних.

Таблиця 5.4.

Середні значення об'ємного вмісту компонентів у суміші газів окиснення (при зміні частоти коливання реакторної частини)

№ экс.	частота	Склад газу, %об.		
		CO_2	CO	CH_4
№1	3	6,60	0,00	0,0225
№2	3,5	8,57	0,00	0,3710
№3	4	7,59	0,00	0,0300
№4	4,5	4,77	0,00	0,0150
№5	5	9,22	0,00	0,3410
№6	5,5	8,52	0,00	0,0375
№7	6	6,60	0,00	0,0038
№8	6,5	6,87	0,00	0,0038

Таблиця 5.5.

Матеріальний баланс за вуглецем

Матеріальний баланс					
Прихід	маса, г/год	(в ньому С, г/год)	Витрата	маса, г/год	(в ньому С, г/год)
C_3H_7OH	3,132	1,8792	CO_2	2,6605	0,7256
	3,132	1,8792		3,4559	0,9425
	3,132	1,8792		3,0575	0,8339
	3,132	1,8792		1,9238	0,5247
	3,132	1,8792		3,7180	1,0140
	3,132	1,8792		3,4355	0,9369
	3,132	1,8792		2,6595	0,7253
	3,132	1,8792		2,7673	0,7547

Таблиця 5.6.

Ступінь перетворення спирту

F	X(C_3H_7OH)
3	0,386115
3,5	0,501559
4	0,443739
4,5	0,279202
5	0,539585
5,5	0,498585
6	0,385968
6,5	0,401618

Таблиця 5.7.

Знаходження маси С у інших продуктах реакції та розрахунок

селективності Φ

№ експ.	$m(CH_4)$	$m\ C\ у\ (CH_4)$	Φ
№1	0,00907	0,00680237	0,987654
№2	0,149551	0,11216358	0,863058
№3	0,012093	0,00906983	0,985705
№4	0,006047	0,00453492	0,988607
№5	0,137458	0,10309375	0,880621
№6	0,015116	0,01133729	0,984122
№7	0,001512	0,00113373	0,99792
№8	0,001512	0,00113373	0,998001

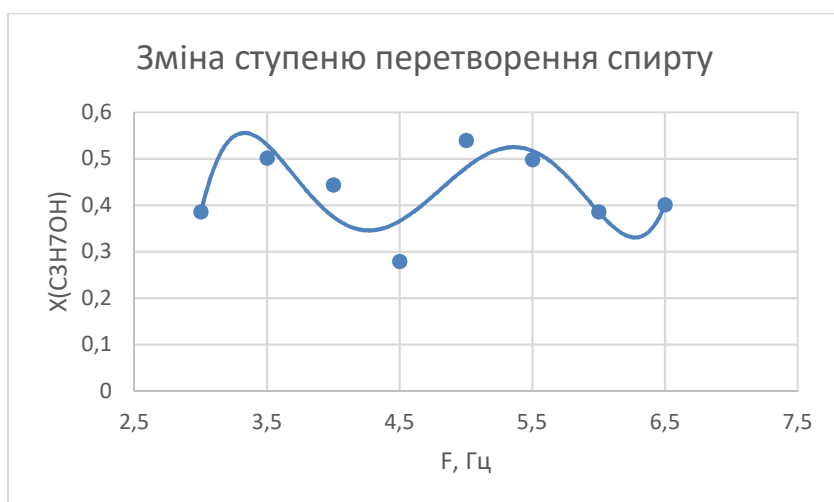


Рис. 5.3 Зміна ступеню перетворення спирту при зміні частоти коливання реакторної частини.

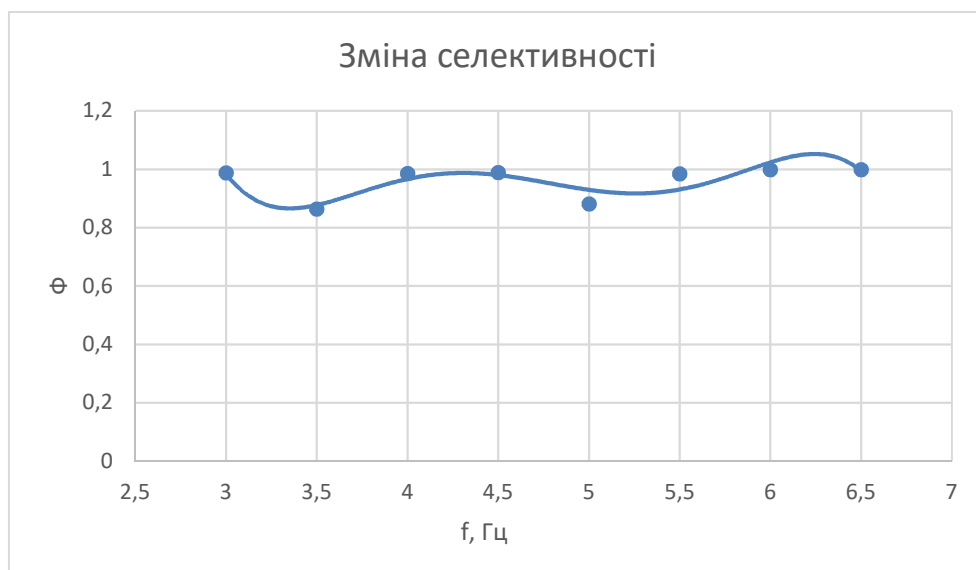


Рис. 5.4 Зміна селективності процесу при зміні частоти коливання реакторної частини.

З рис. 5.3 та 5.4 видно, що найбільший ступінь перетворення спирт має при частотах коливання 3,5, 5 та 5,5 Гц. Найбільша селективність при 6 та 6,5 Гц.

Таблиця 5.8.

Середні значення %об. газу у суміші газів окиснення (при зміні температури)

№ екс.	Склад газу			
	T	CO ₂	CO	CH ₄
№1	400	6,6	0	0,095
№2	440	9,005	1,1625	0,44
№3	480	8,785	0,31	0,29
№4	520	8,6	1,0825	0,2775
№5	560	8	0,4325	0,3225

Таблиця 5.9.

Матеріальний баланс за вуглецем

Матеріальний баланс					
	Прихід	маса, г/год	(в ньому С, г/год)	Витрата	(в ньому С, г/год)
№1	C ₃ H ₇ ОН	3,132	1,8792	СО ₂	2,660483829
№2		3,132	1,8792		3,426304365
№3		3,132	1,8792		3,165035182
№4		3,132	1,8792		2,942097196
№5		3,132	1,8792		2,605413972

Таблиця 5.10.

Ступінь перетворення спирту

Т	Х
400	0,386115
440	0,497258
480	0,45934
520	0,426985
560	0,378122

Таблиця 5.11.

Знаходження маси С у інших продуктах реакції та розрахунок селективності F

№ експ.	Склад газу				
	mCH ₄	m C(CH ₄)	m CO	m C(CO)	F
№1	0,038295	0,02872113	0	0	0,961924
№2	0,167415	0,1255614	0,442319	0,189565	0,747813
№3	0,10448	0,07836029	0,111686	0,047865	0,872424
№4	0,094934	0,07120046	0,370328	0,158712	0,777282
№5	0,105031	0,07877306	0,140855	0,060367	0,83625

Розрахунок теплового балансу процесу.

Тепловий баланс складають на основі закону збереження енергії – кількість енергії, що вноситься в апарат, дорівнює кількості енергії, що виноситься з нього:

$$\sum Q_{вх} = \sum Q_{вих}$$

де $\Sigma Q_{\text{вх}}$ – загальна кількість теплоти, що вноситься в апарат з усіма матеріальними потоками, а також теплота, що виділяється чи поглинається в результаті перебігу хімічної реакції чи фізичних процесів, кДж/с ;

$\Sigma Q_{\text{вих}}$ – загальна кількість теплоти, що виноситься з апарата з усіма матеріальними потоками, витрачається на нагрівання частин апарата, а також втрата теплоти в оточуюче середовище, кДж/с .

Відповідно:

$$\Sigma Q_{\text{вх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$\Sigma Q_{\text{вих}} = Q_4 + Q_5 + Q_6$$

де Q_1 – теплота, що вноситься в апарат з усіма фізичними потоками, кДж/с ;

Q_2 – теплота, яку необхідно підвести чи відвести, кДж/с ;

Q_3 – загальна теплота, що виділяється чи поглинається в результаті перебігу хімічних і фізичних процесів, що відбуваються в апараті, кДж/с ;

Q_4 – теплота, що виноситься з апарата з усіма фізичними потоками, кДж/с ;

Q_5 – втрата теплоти у довкілля, кДж/с ;

Q_6 – теплота, що витрачається на нагрівання окремих частин апарата, кДж/с .

Кількість теплоти, яка вноситься чи відводиться з матеріальними потоками з апарата, розраховують за масою чи масовою витратою потоку, його складом і теплоємностями окремих компонентів.

Значення Q_1 і Q_4 можна визначити за рівняннями:

$$Q_{1(4)} = \sum G_i C_{pi} T_i = G_1 C_{p1} T_1 + G_2 C_{p2} T_2 + \dots + G_n C_{pn} T_n$$

$$\text{або } Q_{1(4)} = G \sum X_i C_{pi} T_i = G (X_1 C_{p1} T_1 + X_2 C_{p2} T_2 + \dots + X_n C_{pn} T_n)$$

де G_i – масова витрата i -го компонента, кг/с ;

G – масова витрата потоку, кг/с ;

X_i – масова частка i -го компонента в потоці;

C_{pi} – питома теплоємність i -го компонента, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$;

T_i – температура потоку, в якому міститься i -й компонент, K . (бралась для процесу при 400°C).

Теплоємності всіх речовин:

$$Q_1 = G_{\text{спирту}} \cdot C_{p_{\text{спирту}}} \cdot T_{\text{потоку}} =$$

$$C_{p_{(CO_2)}} = 44,60 \text{ Дж/моль} \cdot K = 44,6/44 = 1,013 \text{ кДж/кг} \cdot K$$

$$C_{p_{(H_2O)}} = 35,52 \text{ Дж/моль} \cdot K = 35,52/18 = 1,973 \text{ кДж/кг} \cdot K$$

$$C_{p_{(C_3H_7OH)}} = 153,4 \text{ Дж/моль} \cdot K = 153,4/60 = 2,556 \text{ кДж/кг} \cdot K$$

$$C_{p_{(\text{повітря})}} = 1,005 \text{ кДж/кг} \cdot K$$

$$C_{p_{N_2}} = 29,10 \text{ Дж/моль} \cdot K = 29,10/28 = 1,0392 \text{ кДж/кг} \cdot K$$

$$C_{p_{O_2}} = 29,36 \text{ Дж/моль} \cdot K = 29,36/32 = 0,9175 \text{ кДж/кг} \cdot K$$

Масові витрати:

$$G_{C_3H_7OH} = 3,132 \text{ г/год} = 3,132/(1000 \cdot 3600) = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ кг/с}$$

$$G_{CO_2} = 6,8904 \text{ г/год} = 6,8904/(1000 \cdot 3600) = 1,914 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с}$$

$$G_{H_2O} = 3,7584 \text{ г/год} = 3,7584/(1000 \cdot 3600) = 1,044 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с}$$

$$G_{\text{повітря}} = 44,52 \text{ г/год} = 44,52/(1000 \cdot 3600) = 1,236 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с}$$

$$G_{N_2} = 35,1708 \text{ г/год} = 35,1708/(1000 \cdot 3600) = 9,769 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с}$$

$$G_{O_2 \text{ витрати}} = 1,8324 \text{ г/год} = 1,8324/(1000 \cdot 3600) = 5,09 \cdot 10^{-7} \text{ кг/с}$$

$$Q_1 = 8,7 \cdot 10^{-7} \cdot 2,556 \cdot 298 + 1,236 \cdot 10^{-5} \cdot 1,005 \cdot 298 = 5,5593 \cdot 10^{-5} + 31,0545 \cdot 10^{-5} = 4,366 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/с}$$

$$Q_4 = 1,914 \cdot 10^{-6} \cdot 1,013 \cdot 673 + 1,044 \cdot 10^{-6} \cdot 1,973 \cdot 673 + 9,769 \cdot 10^{-6} \cdot 1,0392 \cdot 673 + 5,09 \cdot 10^{-7} \cdot 0,9175 \cdot 673 = 9,838 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/с.}$$

Значення Q_3 можна знайти як $\Delta H_r^0 \cdot n_{\text{палива}}$

$Q_3 = -1836,14 \text{ кДж/моль} \cdot 3,132/(60 \cdot 3600) = 0,0266 \text{ кДж/с}$, де: 60 – молярна маса спирту

$Q_2 = 9,838 \cdot 10^{-3} - 4,366 \cdot 10^{-3} - 0,0266 = -0,0211 \text{ кДж/с}$ – саме стільки тепла потрібно відводити від системи.

Розрахунок основного апарату

У розрахунках використовуємо табл. 5.2. За даними таблиці до реактору надходить 37,1 л/год або 0,0371 м³/год. За формулою Менделєєва-Клапейрона знайдемо об'ємну швидкість повітря при робочій температурі 400 °С:

$$V_1 = \frac{V_0 \cdot T_1}{T_0}$$

де: V_1 – об'ємна швидкість повітря при 400 °С, м³/год;

V_0 – об'ємна швидкість повітря при 25°C, м³/год;

T_1 – температура повітря в реакторі, °C ;

T_1 – температура повітря до реактора, °C.

Тоді

$$V_1 = 0,0371 \cdot 673 / 298 = 0,0837 \text{ м}^3/\text{год}$$

Розраховуємо час контакту

$$0,0837 \text{ м}^3/\text{год} = 83700 \text{ м}^3/\text{год} = 23,25 \text{ см}^3/\text{с}$$

$\tau = V_p / V_{\text{газу}} = 40 / 23,25 = 1,72 \text{ с}$, де: V_p – об'єм лабораторного реактору; $V_{\text{газу}}$ – об'ємна швидкість повітря.

Об'єм у дослідному реакторі розраховуємо виходячи з пропорції та параметрів лабораторного реактору: при часі контакту $\tau = 1,72 \text{ с}$ та $V = 40 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$

$$V_{\text{реактору}} = 0,0837 \text{ м}^3/\text{с} \cdot 1,72 = 0,144 \text{ м}^3$$

$$V_p = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot H,$$

де: V_p – загальний об'єм промислового реактору, м³;

D – діаметр реактору, м;

H – висота апарату, м.

Виходячи з параметрів лабораторного реактору ($D = 3,48 \text{ см}$, $H = 4,4 \text{ см}$) приймаємо відношення H/D у промисловому реакторі однаковим з лабораторним, яке дорівнює 1,26.

$$0,144 = 3,14 \cdot D^2 \cdot 1,26 \cdot D / 4$$

$$D = 0,527 \text{ м}$$

$$H = 0,66 \text{ м}.$$

5.4. Орієнтовний техніко-економічний розрахунок можливості реалізації каталітичного генератора тепла через технологію AnC з використанням ІПС як палива

Визначення економічної ефективності

Теплова потужність установки – параметр Q_3 з розділу 5.3

$$Q_3 = 0,0266 \text{ кДж/с}$$

Зрозуміло, що за такої швидкості витрати палива теплова потужність установки дуже мала. Тому, доцільно зазначити, що варто збільшити швидкість витрати спирту для збільшення теплової потужності установки. Приймаємо, що отримуємо тільки корисне тепло (тобто: без втрат, яке після реактора йде одразу до споживача).

Собівартість одного 1Гкал тепла, що отримується з установки каталітичного генератора тепла буде рівною:

$$C = H * C_m,$$

де H - витрати на енергоносії, тобто у даному випадку на електроенергію;

C_m – собівартість сировини (без урахування транспортних витрат).

Шляхом аналізу ринку приймаємо ціну ізопропілового спирту рівною 0,6\$ /кг або 16,8 грн/кг.

Обрана швидкість витрати палива становить: 0,1 моль/с.

Тоді теплова потужність установки буде дорівнювати:

$$Q_3 = -1836,14 * 0,1 = -183,614 \text{ кДж/с (установка виділяє тепло)}$$

Час, який потрібно для отримання 1Гкал (4184000 кДж) тепла з установки:

$$t = 4184000 \text{ кДж} / 183,614 \text{ кДж/с} = 22786,933 \text{ с} = 6,32 \text{ год.}$$

Маса спирту, яка знадобилася для отримання цієї кількості тепла:

$$m = 22786,933 \text{ с} * 0,1 \text{ моль/с} * 60 \text{ г/моль} = 136,721 \text{ кг.}$$

$$C_m = 136,721 * 16,8 \text{ грн/кг} = 2296,91 \text{ грн.}$$

Затрати на електроенергію:

$$H = 6,32 \text{ год} * 0,3 \text{ кВт*год} * 0,90 \text{ грн/кВт} = 1,70 \text{ грн}$$

Собівартість одного 1Гкал тепла, що виробляє установка каталітичного генератора тепла:

$$C_1 = 2296,91 + 1,70 = 2298,61 \text{ грн}$$

Порівняємо це значення з тарифами на тепло від Сєверодонецької ТЕЦ [159]:

$$\text{Тариф з ПДВ для III групи: } C_2 = 2481,29 \text{ грн/Гкал}$$

Порівняємо ці два показники: $C_1 < C_2$.

З розрахунків можна зробити висновок, що 1Гкал тепла, що виробляє каталітичний генератор тепла, дешевше на $C_2-C_1 = 182,68$ грн, ніж за 1Гкал тепла з ТЕЦ.

5.5. Висновки до розділу 5

1. На основі узагальнених теоретичних та експериментальних досліджень побудовано технологічну схему дослідно-промислової установки для міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ, а також обґрунтовано можливість енергозабезпечення стадії цільових хімічних перетворень через отримання теплової енергії шляхом каталітичного окиснення частини ІПС, що не перетворився на першій стадії, в теплову енергію в каталітичному генераторі тепла.

2. Проведено порівняльний аналіз важливих техніко-економічних показників для процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ та каталітичного окиснення ІПС гетерогенним каталізом та аерозольним нанокаталізом, та встановлено:

- максимальна селективність по ДПЕ, яка досягнута в аерозольному нанокаталізі, склала 78%, що на 11,6% вище селективності, досягнутої дегідратацією ІПС в гетерогенному каталізі. Температура досягнення максимальної селективності в AnC становить 220°C, проти 200°C у порівнюваному процесі, але дезактивація каталізатора відбувається при більш високій температурі, що подовжує строк служби каталізатора.

- При реалізації КГТ AnC використовує дешевий та доступний каталізатор – Fe_2O_3 , з до 10^6 разів меншою концентрацією. Безперервна МХА забезпечує стабільну активність каталізатора заданий період часу. Температура в аерозольному каталізі становить 440°C, що не потребує застосування спеціальних жаростійких сталей, як у випадку з реактором зі стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням з робочою температурою 800-900°C.

3. Залучення ІПС як сировини в процес міжмолекулярної дегідратації і в технологію каталітичного генератора тепла з використанням AnC є перспективним напрямком розвитку хімічної промисловості та дозволить створити ефективну технологічну схему виробництва високооктанових присадок до палив.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розроблені основи технологій аерозольного нанокаталізу, які можна застосувати для переробки ізопропанолу: міжмолекулярна дегідратація ІПС в ДПЕ та каталітичний генератор тепла для енергозабезпечення технології. Одержані експериментальні та теоретичні результати дозволяють спрогнозувати покращення ряду технічних показників при подальшій реалізації даних технологій в промисловості. Використання аерозольного нанокаталізу для переробки ізопропанолу може стати альтернативою сучасним технологіям гетерогенного каталізу.

Результати:

1. Визначені оптимальні параметри технологій:

- для реалізації процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в дослідженому діапазоні це: температура 220°C , частота коливань каталітичної системи 1,4 Гц, за яких досягається максимальна селективність 78,1%, в той час як в технології з використанням гетерогенного каталізу селективність складає 66,4%;
- для реалізації каталітичного генератора тепла з використанням ізопропанолу в якості палива в досліджуваному діапазоні температура становить 440°C , частота коливань каталітичної системи 3 Гц, за яких досягається ступінь перетворення ІПС та селективність по CO_2 100%;
- робоча концентрація аерозолю каталізатора в реакторі складає 5 г/м^3 для процесу окиснення ІПС і $2,5 \text{ г/м}^3$ для процесу міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ при наповненні реактора диспергуючим матеріалом на 50%.

2. Підвищення кислотності цеоліту NaX шляхом обробки його 9%-ним водним розчином NH_4NO_3 з подальшим прожарюванням при температурі 400°C приводить до прискорення реакцій міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ в умовах аерозольного нанокаталізу в діапазоні температур $180\text{-}240^{\circ}\text{C}$.

3. Запропоновано математичний опис впливу частоти коливань каталітичної системи на ступінь перетворення ІПС і вихід продукту в процесі окиснення.

4. Підвищення температури окиснення від 400 до 550°C призводить до зменшення селективності реакцій утворення CO₂ зі 100% до 87% при частоті 3 Гц і концентрації каталізатора Fe₂O₃ 5 г/м³, а підтримання високої селективності можливе шляхом безперервної механохімічної активації *in situ*.

5. Розроблені принципові технологічні схеми процесів міжмолекулярної дегідратації ізопропілового спирту і каталітичного генератора тепла, що використовує ІПС в якості палива, на основі аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи; запропонована конструкція промислового каталітичного віброреактора.

Залучення ізопропілового спирту в якості сировини в процес міжмолекулярної дегідратації і в технологію каталітичного генератора тепла з використанням аерозольного нанокаталізу є перспективним напрямком розвитку хімічної промисловості та дозволить створити ефективну технологічну схему виробництва високооктанових присадок до палив.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. WO/1999/021941 МПК C10L 1/12, 1/18 (2006.01) Combustion catalyst and catalyzed fuels with enhanced combustion efficiency and mileage / Sanders J.K., Tock R.W.; Заявл. 28.10.1998; Опубл. 06.05.1999.
2. Dönmez E. Catalytic combustion of methanol on structured catalysts for direct methanol fuel cell : Masters degree thesis in Engineering science / Dönmez Emel – Izmir, 2011. – 59 с.
3. Нулевой сбор: в Минагрополитики хотят обнулить акциз на этиловый спирт [Электронный ресурс] // ДЕНЬГИ.ua. – 2016. – Режим доступа до ресурсу: <http://dengi.ua/business/285126-Nylevoi-sbor-v-Minagropolitiki-hotyat-obnylit-akciz-na-etilovii-spirit>.
4. High-purity propylene from refinery LPG [Электронный ресурс] // DigitalRefining. Processing, Operations & Maintenance. – 2012. – Режим доступа до ресурсу: https://www.digitalrefining.com/article/1000361,High_purity_propylene_from_refinery_LPG.html#.XObYvFYzbIU.
5. Schipper P. H. Chemical Aspects of Clean Fuels Production / P. H. Schipper, A. V. Sapre, Q. N. Le // Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. – С. 147–182.
6. Kaplan I. R. Age of dating of environmental organic residues / Kaplan. // Environmental Forensics. – 2003. – №4. – С. 95–141.
7. Rehfinger A. Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin-I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities / A. Rehfinger, U. Hoffmann. // Chemical Engineering Science. – 1990. – №45. – С. 1605–1617.
8. NIPER. Annual reviews of oxygenate usage // National Institute of Petroleum Research, Bartlesville. – 2000.

9. Equilibrium constant for the Methyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis by use of UNIFAC / F.Colombo, L. Cori, L. Dalloro, P. Delogu. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1993. – №22. – С. 219–223.

10. Delfort B. Oxygenated Compounds and Diesel Engine Pollutant Emissions Performances of New Generation of Products / B. Delfort, I. Durand, A. Jaecker-Voirol, T. Lacôme, F. Paillé, X. Montagne // SAE Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, 21 October 2002. SAE Technical Paper 2002-01-2852, <https://doi.org/10.4271/2002-01-2852>

11. Piel W.J. The role of Ethers in Low emission Gasoline / W.J. Piel // National Conference on Motors Fuels and Air quality; ARCO Chemical Co, 3-5 October 1989. - Washington DC.

12. Ancillotti F. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis / F. Ancillotti, V. Fattore. // Fuel Processing Technology. – 1998. – №57(3). – С. 163–194. [10.1016/s0378-3820\(98\)00081-2](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(98)00081-2)

13. Zogorski J. S. MTBE and other volatile organic compounds—New findings and implications on the quality of source waters used for drinking-water supplies [Электронный ресурс] / J. S. Zogorski, M. J. Moran, P. A. Hamilton // USGS Publications Warehouse. – 2001. – Режим доступа до ресурсу: <https://pubs.usgs.gov/fs/fs10501/pdf/fs10501.pdf>.

14. Mechanism in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion exchange / F.Ancillotti, M. Mauri, E. Pescarollo, L. Romagnoni. // Journal of molecular catalysis. – 1978. – №4. – С. 37–48.

15. Ahmed F. E. Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline / Ahmed. // 2001. – №121. – С. 89–113.

16. Environmental Health Criteria 206: Methyl Tertiary-Butyl Ether. WHO, Geneva, Switzerland [Электронный ресурс] // IPCS Inchem. – 1998. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc206.htm>.

17. Dourson M. L. Route-to-route extrapolation of the toxic potency of MTBE / M. L. Dourson, S. P. Felter. // Risk Analysis. – 1997. – №17. – С. 717–725.

18. Toxicokinetics of ethers used as fuel oxygenates / W.Dekant, U. Bernauer, E. Rosner, A. Amberg. // *Toxicology Letters*. – 2001. – №124. – C. 37–45.
19. Stern B. R. Methyl tertiary butyl ether (MTBE): use as an oxygenate in fuels / B. R. Stern, J. J. Kneiss. // *Journal of Analytical Toxicology*. – 1997. – №17. – C. S1–S2.
20. Brown S. L. Atmospheric and potable water exposures to methyl tertbutyl ether (MTBE) / Brown. // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 1997. – №25. – C. 256–276.
21. Ghosalkar S., Palherkar N., Maheshwar U. Process Simulation of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE) Production from Naphtha Cracking Wastes / S. Ghosalkar, N. Palherkar, U. Maheshwar // *Chemcon 2013. 66th Annual Session of Indian Institute of Chemical Engineers Hosted at Institute of Chemical Technology. Mumbai, India. 27-30 December 2013*. – C. 1-5.
22. Rosenkranz H. Prediction of the lack of genotoxicity and carcinogenicity in rodents after two gasoline additives: methyl- and ethyl-t-butyl ethers / H. Rosenkranz, G. Klopman. // *In Vivo Toxicology*. – 1991. – №4. – C. 49–54.
23. ETBE synthesis via reactive distillation 1. Steady-state simulation and design aspects / M. G.Sneesby, M. O. Tadé, R. Datta, T. N. Smith. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – №36. – C. 1855–1869.
24. Tau L. Acid catalyzed formation of ethyl tertiary butyl ether (ETBE) / L. Tau, B. H. Davis. // *Applied Catalysis*. – 1989. – №53. – C. 263–271.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80025-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80025-1)
25. Jensen K. L. Ethers from ethanol. 1. Equilibrium thermodynamic analysis of the liquid-phase ethyl tert-butyl ether reaction / K. L. Jensen, R. Datta. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1995. – №34. – C. 392–399.
26. Çersu F. Kinetics of Vapor Phase Production of ETBE : MS Thesis, Middle East Technical University. / F. Çersu – Ankara, 1995.
27. Svang-Ariyaskul A. Process Simulation of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE) Production from Naphtha Cracking Wastes / Svang-Ariyaskul, Pakorn Traiprasertpong. // *WastesWorld Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*. – 2012. – №6. – C. 353–358.

28. Kinetics of the Liquid Phase Synthesis of Ethyl tert Butyl Ether(ETBE) / [F. Carles, M. Iborra, H. Tejero та ін.]. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. – №33/3. – С. 581–591. <https://doi.org/10.1021/ie00027a015>

29. Пат. US4214107 МПК C07C 29/04 Hydration of olefins using zeolite catalysts / Chang C.D., Morgan N.J.; Заявл. 26.06.1978; Опубл. 22.07.1980.

30. Пат. US4499313 МПК C07C 29/04; C07C 31/10; C07C 31/12; C07C 31/135 Process for hydration of olefins / Okumura Y., Kamiyama S., Hosokawa T., Kaneko K., Заявл. 30.04.1984; Опубл. 12.02.1985.

31. Пат. US4857664 МПК C07C 41/06; C07C 41/09; C07C 41/01 Process for the production of ether and alcohol / Huang T.J., LaPierre R.B., Tabak S.A., Заявл. 27.10.1988; Опубл. 15.08.1989.

32. Пат. US4906187 МПК A61G 17/02 Device for scaling at the gum pocket / Amadera H., Заявл. 01.08.1988; Опубл. 06.03.1990.

33. Пат. EP0323138 МПК C07C 41/06, C07C 41/09, C07C 43/04 Process for the production of ethers / Huang T.J., Sorenson C.M., Varghese Ph., Заявл. 22.12.1988; Опубл. 05.07.89 Bulletin 89/27.

34. Пат. US5144086 МПК C07C 41/09 Ether production / Harandi M.N., Haag W.O., Owen H., Bell W.K., Заявл. 06.05.1991; Опубл. 01.09.1992.

35. Пат. US4757664 МПК B07B 1/49; F16B 13/06 Wear resistant panel arrangement / Freissle M.F., Заявл. 15.05.1987; Опубл. 19.07.1988.

36. Пат. US4058576 МПК C10G 37/06; B01J 29/28 Conversion of methanol to gasoline components / Chang C.D., Grover Sh.S., Заявл. 07.09.1976; Опубл. 15.11.1977.

37. Пат. US3955939 МПК C10L 1/02 Extractive distillation of isopropyl alcohol with an ether solvent recovered from the initial feed / Sommer A., Urban M., Заявл. 04.10.1973; Опубл. 11.05.1976.

38. Пат. US5208387 МПК C07C 41/09; C07C 41/05 Two stage process for production of diisopropyl ether / Harandi M.N., Owen H., Заявл. 27.12.1991; Опубл. 04.05.1993.

39. Ersson A. Materials for High-Temperature Catalytic Combustion : PhD Thesis, KTH-Kungliga Tekniska Högskolan. / A. Ersson – Stockholm, 2003. – 96 с.

40. Lefebvre A. H. Gas turbine combustion. Alternative Fuels and Emissions / A. H. Lefebvre, D. R. Ballal. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. – 519 с.
41. Kudryavtsev S.A., Glikin M.A., Glikina I.M., Zaika R.G., Mamedov B.B. Cracking of crude oil using the technology of aerosol nanocatalysis (AnC) / S.A. Kudryavtsev, M.A. Glikin, I.M. Glikina, R.G. Zaika, B.B. Mamedov // Materials of the V international scientific and technical conference "Ukrkataliz-V".-, 4-6 Yuly 2006: Kyiv. – с. 9-12.
42. Armor J. N. Energy efficiency and the environment: opportunities for catalysis / Armor. // Applied Catalysis A: General. – 2000. – №194. – С. 3–11.
43. Seinfeld J. H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution / Seinfeld. – New Jersey: Wiley-Interscience; 1st edition, 1986. – 768 с.
44. Ismagilov Z. R. Catalytic Fuel Combustion—A Way of Reducing Emission of Nitrogen Oxides / Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev. // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 1990. – №32. – С. 51–103.
45. Алхазов Т. Г. Глубокое каталитическое окисление органических веществ / Т. Г. Алхазов, Л. Я. Марголис. – Москва: Химия, 1985. – 192 с.
46. Masato M. High temperature combustion over cation –substituted barium hexaaluminate / M. Masato, E. Koichi, A. Hiromichi. // Chemistry letters. – 1987. – №16(5). – С. 767–770.
47. Structure and Reactivity of PdO_x/ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures / K.Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia. // Journal of catalysis. – 1998. – №179. – С. 431–442.
48. Preparation and activity of carbon-supported porous platinum as electrocatalyst for methanol oxidation / [Z. Fu, W. S. Li, W. G. Zhang та ін.]. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – №35(15). – С. 8101–8105.
49. Platinum nanoparticles on Al₂O₃: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation / [I. E. Beck, V. I. Bukhtiyarov, I. Y. Pakharukov та ін.]. // Journal of catalysis. – 2009. – №268. – С. 60–67.

50. Pfefferle W. C. The catalytic combustor - An approach to cleaner combustion (by reaction control in gas turbine engines) / Pfefferle. // J.Energy. – 1978. – №2. – С. 142–151.

51. Пат. US8864491B1 МПК F23C 13/00; F23C 13/06 Direct injection method and apparatus for low NO_x combustion of high hydrogen fuels / W.C. Pfefferle, B.D. Baird, Sh. Etemad, S.K. Alavandi, Заявл. 12.12.2007; Опубл. 21.10.2014.

52. Carroni R. Catalytic combustion for power generation / R. Carroni, V. Schmidt, T. Griffin. // Catalysis Today. – 2002. – №75. – С. 287–295.

53. Yee D.K., Lundberg K., Weakley C.K. Field Demonstration of a 1.5 MW Industrial Gas Turbine With a Low Emissions Catalytic Combustion System / D.K. Yee, K. Lundberg, C.K. Weakley // Proceedings of the ASME Turbo Expo 2000: Power for Land, Sea, and Air. Volume 2: Coal, Biomass and Alternative Fuels; Combustion and Fuels; Oil and Gas Applications; Cycle Innovations, 8-11 May 2000: Munich, Germany. V002T02A009. ASME. <https://doi.org/10.1115/2000-GT-0088>

54. Environmental Technology Verification Report NO Control Technologies x Catalytica Combustion Systems, Inc. Xonon™ Flameless Combustion System [Электронный ресурс] // US EPA. – 2000. – Режим доступа до ресурсу: https://archive.epa.gov/nrmrl/archive-etv/web/pdf/05_vr_xonon.pdf.

55. Fant D.B., Jackson G.S., Karim H. et al. Status of Catalytic Combustion R&D for the Department of Energy Advanced Turbine Systems Program / Fant D.B., Jackson G.S., Karim H., Newburry D.M., Dutta P., Smith K.O., Dibble R.W. // Proceedings of the ASME 1999 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition. Volume 2: Coal, Biomass and Alternative Fuels; Combustion and Fuels; Oil and Gas Applications; Cycle Innovations. Indianapolis, Indiana, USA. June 7–10, 1999. V002T02A009. ASME. <https://doi.org/10.1115/99-GT-057>

56. Catalytic combustion over platinum group catalysts: fuel-lean versus fuel-rich operation / [M. Lyubovsky, L. L. Smith, M. Castaldi та ін.]. // Catalysis Today. – 2003. – №83. – С. 71–84.

57. Jensen K. F. Microreaction Engineering—Is Small Better / Jensen. // Chemical Engineering Science. – 2001. – №56. – С. 293–303.

58. Investigation of the packed bed and the micro-channel bed for methanol catalytic combustion over Pt/Al₂O₃ catalysts / [C. H. Leu, S. H. King, C. C. Chen та ін.]. // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – №382. – С. 43–48.

59. Avcı A. K. Microreactor catalytic combustion for chemicals processing / A. K. Avcı, D. L. Trimm, M. Karakaya. // *Catalysis Today*. – 2010. – №155. – С. 66–74.

60. Jin J. Fabrication and performance test of catalytic micro-combustors as a heat source of methanol steam reformer / J. Jin, S. Kwon. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – №35. – С. 1803–1811.

61. Long term stability of Pt/Alumina catalyst combustor for micro gas sensor application / [M. Nishibori, W. Shin, K. Tajima та ін.]. // *Journal of the European ceramic society*. – 2008. – №28. – С. 2183–2190.

62. Perry R. H. *Perry's chemical engineers' handbook* / R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney. – New York: McGraw-Hill, 1997. – С. 1230-1256.

63. Paul E. L. *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice* / E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obing, S. M. Kresta. – New Jersey: John Wiley and sons, 2004. – С. 156-190.

64. Gabriele A. Use of Angle Resolved PIV to Estimate Local Specific Energy Dissipation Rates for Up- and Down-Pumping Pitched Blade Agitators in a Stirred Tank / A. Gabriele, A. Nienow, M. Simmons. // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – №64. – С. 126–143. DOI: 10.1016/j.ces.2008.09.018

65. Papa A. J. Propanols / Papa // In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / Papa. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_173.pub2

66. Пат. RU2406954C1 МПК F28C 3/00 (2006.01) Каталитический генератор тепла / Шелудяков Е.П., Заявл. 16.07.2009; Оpubл. 20.12.2010. – Бюл. №35.

67. Пат. RU2626043C1 МПК F23C 13/00 (2006.01) Каталитический генератор теплоты и способ регулирования его мощности / Симонов А.Д., Языков Н.А., Заявл. 24.05.2016; Оpubл. 21.07.2017. – Бюл. №21.

68. Пат. RU2380612C1 МПК F23C 13/04 (2006.01) Каталитический теплогенератор / Кузьмина Р.И., Попов П.Н., Заявл. 27.01.2009; Опубл. 27.01.2010. – Бюл. №3.

69. Пат. EP0398658A2 МПК H05B 3/44 Catalytic heat generator / Yukiyoishi O., Atsushi N., Hironao N., Заявл. 15.05.1990; Опубл. 22.11.1990. – Bulletin 90/47.

70. Автономний безполум'яний генератор тепла на основі каталітичного окиснення метану або пропан-бутанової суміші для опалення різних об'єктів, в тому числі в польових умовах / [П. Є. Стрижак, С. О. Соловйов, А. І. Трипольський та ін.]. // Наука та інновації. – 2016. – №12. – С. 32–46.

71. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions / [S. Solomon, G. K. Plattner, R. Knutti та ін.]. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – №106. – С. 1704–1709.

72. Glassman I. Combustion / Glassman. – San Diego: Academic Press Inc., 1996. – 690 с.

73. Degobert P. Automobiles and Pollution / Degobert. – Paris: Editions Technip, 1995. – 493 с.

74. Choudhary T. V. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes / T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary. // Applied Catalysis A: General. – 2002. – №234. – С. 1–23.

75. Prasad R. Catalytic combustion / R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruckenstein. // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 1984. – №26. – С. 1–58.

76. Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution / F. Basile, G. Fornasari, F. Trifiro, A. Vaccari. // Catalysis Today. – 2001. – №64. – С. 21–30.

77. Spivey J. J. Complete catalytic oxidation of volatile organics / Spivey. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1987. – №26. – С. 2165–2180.

78. McCabe G. S. Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure / G. S. McCabe, N. Nakagawa, Y. Xiu. // Journal of Power Sources. – 2003. – №118. – С. 248–255.

79. Bond G. C. Catalysis by Gold / G. C. Bond, D. T. Thompson. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1999. – №41. – C. 319–388.

80. Nanocatalysts in Direct Methanol Fuel Cell Applications / K. Xu, D. T. Pierce, A. Li, J. X. Zhao. // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2008. – №38. – C. 394–399.

81. Company J. Innovation of Catalytic Combustion / J. Company // Paper presented at the AFRC/JFRC Jointly Sponsored International Symposium on Environmental Control of Combustion Processes, 7-10 October 1991. - Honolulu, Hawaii.

82. Shah R. K. Introduction to fuel cells / Shah // Recent trends in fuel cell science and technology (edited by Suddhasatwa B.) / Shah. – New York: Springer, 2007. – C. 1-9.

83. Ramanathan K. Optimal design of catalytic converters for minimizing cold-start emissions / K. Ramanathan, D. H. West, V. Balakotaiah. // Catalysis Today. – 2004. – №98. – C. 357–373.

84. Ferrin P. Structure Sensitivity of Methanol Electrooxidation on Transition metals / P. Ferrin, M. Mavrikakis. // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – №131. – C. 14381–14389.

85. Support Dependence of MeOH Decomposition Over Size-Selected Pt Nanoparticles / [J. R. Croy, S. Mostafa, J. Liu та ін.]. // Catalysis Letters. – 2007. – №119. – C. 209–216.

86. Catalytic partial oxidation of methane over Pt/ceria-doped catalysts: Effect of ionic conductivity / [M. Salazar, D. A. Berry, T. H. Gardner та ін.]. // Applied Catalysis A: General. – 2006. – №310. – C. 54–60.

87. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? / A. K. Datye, Q. Xu, K. C. Kharas, J. M. McCarty. // Catalysis Today. – 2006. – №111. – C. 59–67.

88. Muzart J. Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols / Muzart. // Tetrahedron. – 2003. – №59. – C. 5789–5816.

89. Blaser H. U. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis / H. U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder. // *Journal of Molecular Catalysis: A-Chemical*. – 2001. – №173. – C. 3–18.
90. Mallat T. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions / T. Mallat, A. Baiker. // *Catalysis Today*. – 1994. – №19. – C. 247–283.
91. Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts / Gallezot. // *Catalysis Today*. – 1997. – №37. – C. 405–418.
92. Gates B. C. Chemistry of catalytic processes / B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. Schuit. – New York: McGraw-Hill, 1979. – 464 c.
93. Catalytic Destruction of volatile organic compounds using supported Palladium and Platinum hydrophobic catalysts / R. K.Sharma, B. Zhou, S. Tong, K. T. Chuan. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1995. – №34. – C. 4310–4317.
94. Briot P. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina : Effect of aging under reactants / P. Briot, M. Primet. // *Applied Catalysis*. – 1991. – №68. – C. 301–314.
95. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium / R. F.Hicks, H. Qi, M. L. Young, R. G. Lee. // *Journal of catalysis*. – 1990. – №122. – C. 280–294.
96. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane / R. J.Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, E. M. Waterman. // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – №81. – C. 227–237.
97. Burch R. Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane / R. Burch, R. J. Urbano. // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – №124. – C. 121–138.
98. SO₂ promoted oxidation of ethyl acetate, ethanol and propane / [M. Skoglundh, A. Ljungqvist, M. Petersson та ил.]. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – №30. – C. 315–328.
99. Shelef M. Poisoning of Automotive Catalysts / M. Shelef, N. Otto, N. C. Otto. // *Advances in Catalysis*. – 1978. – №27. – C. 311–365.

100. Sulphur poisoning of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ catalysts for natural gas combustion / [I. Rosso, E. Garrone, F. Geobaldo та ін.]. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – №30. – С. 61–73.
101. Carbon Support Effects on Bimetallic Pt–Ru Nanoparticles Formed from Molecular Precursors / [C. W. Hills, M. S. Nasher, A. I. Frenkel та ін.]. // *Langmuir*. – 1999. – №15. – С. 690–700.
102. Laosiripojana N. Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO_2 doped $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation / N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. // *Chemical Engineering Journal*. – 2005. – №112. – С. 13–22.
103. Kašpar J. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis / J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani. // *Catalysis Today*. – 1999. – №50. – С. 285–298.
104. McCarthy J.G., Chang Y.F., Wong V.L., Johansson E.M. Kinetics of high temperature methane combustion by metal oxide catalysts / J.G. McCarthy, Y.F. Chang, V.L. Wong, E.M. Johansson // *Symposium catalytic combustion, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints, vol. 42, 1997. - San Francisco, USA*. – С. 158-165.
105. Electrochemical Activation of Catalysis. Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions / [C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos та ін.]. – New York: Springer Verlag, 2001. – 574 с.
106. Liquid-phase oxidation of alcohols by dioxygen using oxide-supported platinum catalysts / [C. G. Jia, F. Y. Jing, W. D. Hu та ін.]. // *Journal of molecular catalysis*. – 1994. – №91. – С. 139–147.
107. Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/ TiO_2 Catalysts / [D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon та ін.]. // *Science*. – 2006. – №311. – С. 362–365.
108. Arai H. Recent progress in high-temperature catalytic combustion / H. Arai, M. Machida. // *Catalysis Today*. – 1991. – №10. – С. 81–94.

109. Preparation and characterization of hexaaluminate materials for high-temperature catalytic combustion / J. J. Spivey, G. Groppy, C. Cristiani, P. Forzatti. // *SPR - Catalysis*. – 1997. – №13. – C. 85–113.

110. Single-crystal X-ray structure analysis of Mn-substituted barium hexaaluminates as-grown and after reduction / H. Inoue, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai. // *Journal of Materials Chemistry*. – 1996. – №3. – C. 455–458.

111. Property of Pd-supported catalysts for catalytic combustion / [K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Widjaja та ін.]. // *Catalysis Today*. – 1996. – №28. – C. 245–250.

112. Role of ‘metal ion-metal nanocluster’ ensemble sites in activity and selectivity control / J. J. Spivey, G. W. Roberts, L. Jozsef, S. Göbölös. // *RSC Catalysis*. – 2004. – №17. – C. 1–104.

113. O'Malley A. The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation / A. O'Malley, B. K. Hodnett. // *Catalysis Today*. – 1999. – №54. – C. 31–38.

114. Saint-Just J. Catalytic combustion: from reaction mechanism to commercial applications / J. Saint-Just, J. der Kinderen. // *Catalysis Today*. – 1996. – №29. – C. 387–395.

115. Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-heptane and benzene / [S. K. Gangwal, M. E. Mullins, J. J. Spivey та ін.]. // *Applied Catalysis*. – 1988. – №36. – C. 231–247.

116. Hoyos L. J. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide / L. J. Hoyos, J. Praliaud, M. Primet. // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – №98. – C. 125–138.

117. Production: Growth is the norm [Електронний ресурс] // C&EN (www.cen-online.org). – 2006. – Режим доступу до ресурсу: <http://pubsapp.acs.org/cen/coverstory/84/pdf/8428production.pdf?>.

118. Ethylene [Електронний ресурс] // Wikipedia. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene>.

119. Case study on the use of integrated approaches to testing and assessment for testicular toxicity of ethylene glycol methyl ether (egme)-related chemicals

[Электронный ресурс] // OECD.org. – 2019. – Режим доступа до ресурсу: [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MO/NO\(2019\)27&docLanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MO/NO(2019)27&docLanguage=en).

120. Kniel L. Ethylene, keystone to the petrochemical industry / L. Kniel, O. Winter, K. Stork // Chemical industries, v.2 / L. Kniel, O. Winter, K. Stork. – New York: M. Dekker, 1980.

121. Varisli D. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropoly acid catalysts / D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu. // Chemical Engineering Science. – 2007. – №62. – С. 5349–5352.

122. Effects of the SAPO-11 synthetic process on dehydration of ethanol to ethylene / [L. Wu, X. Shi, Q. Cui та ін.]. // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2011. – №5. – С. 60–66.

123. Lanthanum-phosphorus modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: a comparative analysis / [N. Zhan, Y. Hu, H. Li та ін.]. // Catalysis Communications. – 2010. – №11. – С. 633–637.

124. Structure and reactivity of phosphorus modified H-ZSM-5 catalyst for ethanol dehydration / K.Ramesh, L. M. Hui, Y. Han, A. Borgna. // Catalysis Communications. – 2009. – №10. – С. 567–571.

125. Hadi N. Kinetics study of methanol to propylene process on High silica H-ZSM5 catalyst / N. Hadi, A. Niaei, S. R. Nabavi. // Iranian journal of chemical engineering. – 2013. – №10. – С. 16–27.

126. Andersen J. Technologies for filling the propylene gap / J.Andersen // 18th World Petroleum Congress, September 25–29, 2005. – Johannesburg, South Africa.

127. FCC process role in propylene demands / A.Farshi, F. Shaiyegh, S. Burogerdi, H. Dehgan. // Petroleum Science and Technology. – 2011. – №29. – С. 875–885.

128. Сумм Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова. // Успехи химии. – 2000. – №69. – С. 995–1008.

129. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – Москва: Физматлит, 2001. – 224 с.

130. Nanoscale materials in chemistry / Ed. by K.J. Klabunde. – New York: F John. Wiley & Sons Inc., 2001. – 292 с.
131. Rittner M.N. Market analysis of nanostructured materials / M.N. Rittner // Proc. 4 Conf. «Fine, ultrafine and nano particles 2001», 14 – 17 oct, 2001. Chicago. USA. – p. 1 - 8.
132. Nanotechnology. Basic science and emerging technologies / [M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith та ін.]. – Boca Raton: CRC Press Co, 2002. – 272 с.
133. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М. Роко. – М.: Мир, 2002. – 295 с.
134. Сергеев Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – Москва: Изд-во МГУ, 2003. – 272 с.
135. Handbook of nanoscience, engineering, and technology / Ed. by W.A. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate, Boca Raton: CRC Press, 2003. – 800 p.
136. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
137. Fischer F. Suitability of Alloy Skeletons as Catalysts for Benzene Synthesis / F. Fischer, K. Meyer. // Brennstoff-Chemie. – 1934. – №15. – С. 84–110.
138. Pichler H. Chemical and thermomagnetic studies on iron catalysts for synthesis of hydrocarbons / H. Pichler, H. Merkel. United states government printing office. – Washington, 1949. – 110 с.
139. Шершнёв С.А. Оптимизация стадии восстановления катализатора получения углеводородов из синтез-газа / С.А. Шершнёв, И.М. Гликина // «Стратегия качества в промышленности и образовании»: сб. (том 1) тезисов докладов VI Международной конференции, 4-11 июня 2010, Варна, Болгария. – 2010. – С. 152-154.
140. Шершнёв С.А. Анализ использования оксида углерода для активации катализатора при получении углеводородов из синтез-газа / С.А. Шершнёв, П.В. Пригородов // зб. (част. 2) тез доповідей «Технологія-2010»: XIII Всеукраїнська

науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 22-23 квітня 2010 р., Сєвєродонецьк. – 2011. – С. 31-32.

141. Гликина И. М. Аэрозольный нанокатализ – альтернативная технология получения углеводородов из CO и H₂ в газовой фазе / И. М. Гликина, С. А. Шершнев, М. А. Гликин. // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №6. – С. 113–119.

142. Шершнёв С.А. Влияние управляющих параметров на процесс получения углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа / С.А. Шершнёв, И.М. Гликина // «Стратегия качества в промышленности и образовании»: сб. (том 1) тезисов докладов VII Международной конференции, 3-10 июня 2011, Варна, Болгария. – 2011. – С. 68-70.

143. Шершнёв С.А. Технология AnCVB – новый этап развития синтеза Фишера-Тропша / С.А. Шершнёв, И.М. Гликина // «Хімія та сучасні технології»: зб. (том 1) тез доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 20-22 квітня 2011, Дніпропетровськ. – 2011. – С. 281.

144. Lyshevski S. E. Nano- and Micro-Electromechanical Systems: Fundamentals of Nano- and Microengineering / Lyshevski. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 705 с.

145. Пат. на корисну модель 66410 Україна, МПК C07C 1/04 (2006.01) Спосіб отримання вуглеводнів C₅+ / М.А.Глікін, І.М.Глікіна, С.А.Шершньов, О.Л.Житницький; заявник і патентовласник М.А.Глікін, І.М.Глікіна, С.А.Шершньов, О.Л.Житницький. Заявл. 31.10.2011. Опубл. 26.12.2011. Бюл. №24. – 6 с.

146. Шершнёв С.А. Управление синтезом углеводородов режимом механохимической активации по технологии аэрозольного нанокатализа / С.А. Шершнёв // «Технологія-2011»: XIV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 22-23 квітня 2011 р. – Сєвєродонецьк. – 2011. – С. 14-15.

147. Weitkamp J. Acid and base catalysis on zeolites / J. Weitkamp, M. Hunger. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2007. – №168. – С. 787–835.

148. S.A. Kudryavtsev. The process of hydrocarbon cracking to gasoline and olefins by aerosol nanocatalysis technology / S.A. Kudryavtsev, M.A. Glikin, I.M. Glikina // VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications», 19-24 September 2004. – Odessa – 2004. – С. 163-165.
149. ГОСТ 8.010-99. Методики выполнения измерений.
150. Киселев А. В. Газо-адсорбционная хроматография / А. В. Киселев, А. И. Яшин. – Москва: Наука, 1967. – 256 с.
151. Руководство по газовой хроматографии / пер. с нем.: Б. И. Анваера, В. П. Шварцман, А. Ф. Шляхова ; под ред. А. А. Жуховицкого. - Москва: Мир, 1969. - 504 с.
152. Ghasem N. Principles of Chemical Engineering Processes Material and Energy Balances, Second Edition / N. Ghasem, R. Henda. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 468 с.
153. Справочник химика [в 6-ти томах]. – Т. 1. – Л.: Химия, 1971. – 1070 с.
154. Пат. US5208387А МПК C07C 41/09; C07C41/05 Two stage process for production of diisopropyl ether / Harandi M.N., Owen H., Заявл. 27.12.1991; Оpubл. 04.05.1993.
155. Пат. US2477380А МПК B01J31/10 Production of tertiary aliphatic alcohols / Kreps S.I., Nachod M.C., Заявл. 30.08.1946; Оpubл. 26.07.1949.
156. Пат. US2797247А МПК B01J27/1802 Production of alcohols and ethers / Keith C.D., Заявл. 10.06.1955; Оpubл. 25.06.1957.
157. Пат. US3798097А МПК B29C66/52241 Method of making branched plastic conduits / Mendenhall E., Заявл. 23.03.1972; Оpubл. 19.03.1974.
158. Пат. CA2805260С МПК G07C9/28 Real-time method and system for determining and validating location of a relocated mobile object or person / Derks H.G., Buehler W.S., Hall M.B., Заявл. 27.07.2011; Оpubл. 11.10.2016.
159. Тарифы [Электронный ресурс] // Северодонецкая ТЭЦ. – 2019. – Режим доступа до ресурсу: http://sdtec.lg.ua/?page_id=770.

ДОДАТКИ

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Production of olefins via oxidative de-hydrogenation of C₃–C₄ fraction by CO₂ over Cr–Mo/MCM–41 [Електронний ресурс] / [А. А. Ijagbuji, V. V. Schwarzkopf, I. I. Zakharov та ін.] // Grin Verlag GmbH. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.grin.com/document/294184>.

Дисертантом виконано огляд літератури з проблематики досліджень.

2. Production of olefins via oxidative de-hydrogenation of C₃–C₄ fraction by O₂ over Cr–Mo/SiO₂ [Електронний ресурс] / [А. А. Ijagbuji, I. I. Zakharov, T. C. Philips та ін.] // Grin Verlag GmbH. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.grin.com/document/292808>.

Автором виконано цикл підготовчих робіт до експерименту, зокрема ним здійснена підготовка каталітичної системи за оригінальною методикою.

3. Philips T. C. Development of new technology for obtaining diisopropyl ether from isopropyl alcohol using technology of aerosol nanocatalysis / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2016. – №4. – С. 34–37.

Дисертантом проведені експериментальні дослідження із впливу температури та частоти коливань каталітичної системи на склад продуктів у процесі глибокого окиснення ізопропілового спирту.

4. Philips T. C. Synthesis of diisopropyl ether via catalytic dehydration of isopropanol using the technology of aerosol nanocatalysis / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina., Д.Р. Король. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №3. – С. 113-119.

Особиста участь здобувача в роботі полягає у встановленні впливу типу каталізатора, частоти коливань каталітичної системи та об'ємної витрати сировини на ступінь конверсії ізопропанолу та селективність реакції утворення ДІПЕ.

5. Philips T. C. The influence of flow rate in the etherification of diisopropyl ether via technology of aerosol nanocatalysis [Електронний ресурс] / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina // Наукові вісті Дніпровського університету. – 2018. – Режим доступу до ресурсу:

http://library.snu.edu.ua/index/naukovi_visti_dalivskogo_universitetu_14_2018_rik/0-391.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження та розраховано селективність процесу.

6. Influence of catalytic mass content in catalytic combustion of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis technology / T. C. Philips, S. A. Kudryavtsev, I. M. Glikina, D. Korol. // *Econtechmod. An international quarterly journal*. – 2019. – №8(3). – С. 3–9.

Дисертантом виконано експериментальні дослідження впливу концентрації каталізатору на процес окиснення ІПС.

7. T. Philips. Principles of the progress of reactions involving deep oxidation of isopropyl alcohol under conditions of aerosol nanocatalysis technology / T. Philips, S. Kudryavtsev, I. Glikina, D. Korol. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2019. – Vol. 3, №6. – С. 37–43. <https://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2019.170488>

Участь здобувача полягає у виявленні впливу технологічних параметрів на ступінь конверсії сировини та селективність процесу.

8. Король Д.Р. Вивчення процесу глибокого окислення ізопропілового спирту в умовах технології аерозольного нанокаталізу / Король Д.Р., Філіпс Т.Ч., Кудрявцев С.О. // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. – 2019. – №7. – С. 35-38.

Участь автора полягає у виявленні режиму, при якому відбувається 100%-ве окиснення ізопропілового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу.

9. Король Д.Р., Філіпс Т.С. Синтез ізопропілового ефіру в умовах аерозольного нанокаталізу // В зб. (част. 1) тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції [«Майбутній науковець-2017»], (Сєверодонецьк, 1 грудня 2017 р.) – Сєверодонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2017. – С. 377-380.

Внесок здобувача полягає у вивченні кінетичних закономірностей перебігу процесу синтезу діізопропілового етеру.

10. Король Д.Р., Филипс Т.С. Окисление кислородсодержащих соединений в условиях аэрозольного нанокатализа. // В зб. (част. 1) тез доповідей XXI

Міжнародної науково-технічної конференції [«Технологія-2018»], (Сєвєродонецьк, 20-21 квітня 2018 р.) – Сєвєродонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2018. – С. 47-48.

Здобувачем підготовлено лабораторну установку та проведено експериментальні дослідження.

11. Філіпс Тобенна, Король Д., Глішич Д. Розробка пускової установки каталітичного генератора тепла з використанням технології аерозольного нанокаталізу. // В зб. (част. 1) тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю [«Майбутній науковець-2018»], (Сєвєродонецьк, 14 грудня 2018 р.) – Сєвєродонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2018. – С. 142-144.

Внесок автора полягає у вивченні кінетичних закономірностей перебігу процесу окиснення ізопропанолу при зміні частоти коливань віброреактору.

12. Philips T.C, Glikin M., Kudryavtsev S., Glikina I. Understanding the impact of catalytic mass content (Fe_2O_3) in the catalytic combustion of isopropyl alcohol using aerosol nanocatalysis technology // В зб. (част. 1) тез доповідей XXII Міжнародної науково-технічної конференції [«Технологія-2019»], (Сєвєродонецьк, 26-27 квітня 2019 р.) – Сєвєродонецьк, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, 2019. – С. 24-25.

Автором підготовлено лабораторну установку та проведено експериментальні дослідження.

**ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ
ТОВАРИСТВО
«ХІМПРОЕКТ»
ПрАТ «ХІМПРОЕКТ»**

УКРАЇНА, 93400, ЛУГАНСЬКА ОБЛ.,
МІСТО СЕВЕРОДОНЕЦЬК,
ПРОСПЕКТ ХІМІКІВ,
БУДИНОК 34А, КВАРТИРА 1
р/р 26001619947322 в ПАТ «Промінвестбанк»
МФО 300012
Код ЄДРПОУ 23487660
Телефон (факс): (06452) 54902

Акт

**використання результатів наукових досліджень
Філіпса Тобенни Чімдіаді
при виконанні базового проекту дослідної установки
для знешкодження промислових органічних відходів шляхом їх каталітичного
окиснення по технології аерозольного нанокаталізу**

Спеціалістами ПрАТ «ХІМПРОЕКТ» виконаний базовий проект дослідної установки для знешкодження промислових органічних відходів шляхом їх каталітичного окиснення по технології аерозольного нанокаталізу потужністю 40 кг/год по відходам. Установка призначена для дослідно-промислового відпрацювання технологічних режимів окиснення різноманітних видів палив та промислових відходів, що містять органічні компоненти. До складу установки входять блоки підготовки сировини, дозування каталізатору, реактор аерозольного нанокаталізу, блок підготовки повітря, вузол очищення димових газів від пилу каталізатору.

Даний проект виконаний на базі Вихідних даних на проектування, наданих творчою групою, що складається з викладачів та аспірантів Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. Всі вони відносяться до наукової школи аерозольного нанокаталізу.

Для розробки норм технологічного режиму пуску установки та підтримки процесів окиснення з позитивним тепловим ефектом (додавання спиртвмісного палива до низькокалорійних органічних відходів) були використані результати експериментальних досліджень із окиснення ізопропилового спирту в умовах технології аерозольного нанокаталізу, які отримав аспірант СНУ ім. В. Даля **Філіпс Тобенна Чімдіаді** в рамках виконання дисертаційної роботи «Перспективні технології переробки ізопропилового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу».

Інформація, що містилась в Вихідних даних, а також творчі дискусії поміж авторами технології та нашими фахівцями забезпечили створення ефективної технологічної схеми та норм технологічного режиму. Установка може стати основою для розробки вже промислових процесів, заснованих на технології аерозольного нанокаталізу. Розроблений базовий проект є I-м етапом комплексної роботи із будівництва та пуску даної установки.

Директор ПрАТ «ХІМПРОЕКТ»



Карашук О.М.